



OSP-14612, 14614  
US 2/2

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   7 月   9 日  
Date of Application:

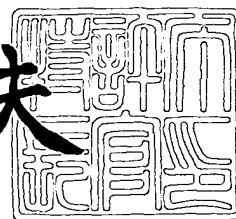
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 9 4 2 4 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 9 4 2 4 3 ]

出   願   人            セイコーエプソン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   8 月   5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 2 7 1 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0100709

【提出日】 平成15年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C30B 29/24  
H01L 21/28  
H01L 27/10  
H01L 27/108

【発明の名称】 電子デバイス用基体及びその製造方法並びに電子デバイス

【請求項の数】 21

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 樋口 天光

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 岩下 節也

【発明者】

    【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

    【氏名】 宮澤 弘

【特許出願人】

    【識別番号】 000002369

    【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

**【代理人】****【識別番号】** 100107836**【弁理士】****【氏名又は名称】** 西 和哉**【代理人】****【識別番号】** 100064908**【弁理士】****【氏名又は名称】** 志賀 正武**【選任した代理人】****【識別番号】** 100101465**【弁理士】****【氏名又は名称】** 青山 正和**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-259960**【出願日】** 平成14年 9月 5日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 008707**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0302709**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子デバイス用基体及びその製造方法並びに電子デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコンからなる基板と、該基板の被成膜面上に順にエピタキシャル成長して積層された第一バッファ層、第二バッファ層、第一酸化物電極層および第二酸化物電極層とから構成されており、

前記第一バッファ層はフルオライト構造を有する第一の金属酸化物、

前記第二バッファ層はフルオライト構造を有する第二の金属酸化物、

前記第一酸化物電極層は層状ペロブスカイト構造を有する第三の金属酸化物、

前記第二酸化物電極層は単純ペロブスカイト構造を有する第四の金属酸化物、であることを特徴とする電子デバイス用基体。

【請求項 2】 前記被成膜面の面方位は、(100)、(110)又は(111)であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子デバイス用基体。

【請求項 3】 前記被成膜面は、前記第一バッファ層を成膜する前に、RHEED法による回折像において、回折パターンが観測されないことを特徴とする請求項 1 に記載の電子デバイス用基体。

【請求項 4】 前記第一の金属酸化物は、酸化ジルコニウムの構成元素である Zr の一部を金属元素  $M_{\alpha}$  で置換して得られた、 $Zr_{1-x}M_{\alpha x}O_y$  ( $0 < x < 1$ 、 $1.5 < y < 2$ ) と表記される固溶体（ただし、前記  $M_{\alpha}$  は、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Mg、Ca、Sr、Baの中から選択される 1 種の元素を示す。）であり、かつ、立方晶で(100)配向していることを特徴とする請求項 1 に記載の電子デバイス用基体。

【請求項 5】 前記第二の金属酸化物は、酸化セリウム、あるいは酸化セリウムの構成元素である Ce の一部を金属元素  $M_{\beta}$  で置換して得られた、 $Ce_{1-x}M_{\beta x}O_y$  ( $0 < x < 1$ 、 $1.5 < y < 2$ ) と表記される固溶体（ただし、前記  $M_{\beta}$  は、Zr、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Mg、Ca、Sr、Baの中から選択される 1 種の元素を示す。）であり、かつ、立方晶で(100)配向していることを特徴

とする請求項 1 に記載の電子デバイス用基体。

【請求項 6】 前記第三の金属酸化物は、金属元素  $M_{\gamma}$  若しくは RE を構成元素として含み、 $M_{\gamma} 2 Ru O_4$ 、 $RE 2 Ni O_4$ 、又は、 $RE Ba 2 Cu 3 O_x$ （ただし、前記  $M_{\gamma}$  は、Ca、Sr、Ba の中から選択される 1 種の元素を示す。前記 RE は、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y の中から選択される 1 種の元素を示す。）と表記される固溶体であり、かつ、正方晶あるいは斜方晶で (001) 配向していることを特徴とする請求項 1 に記載の電子デバイス用基体。

【請求項 7】 前記第四の金属酸化物は、金属元素  $M_{\gamma}$  若しくは RE を構成元素として含み、 $M_{\gamma} Ru O_3$ 、 $(RE, M_{\gamma}) Cr O_3$ 、 $(RE, M_{\gamma}) Mn O_3$ 、 $(RE, M_{\gamma}) Co O_3$ 、又は、 $(RE, M_{\gamma}) Ni O_3$ （ただし、前記  $M_{\gamma}$  は、Ca、Sr、Ba の中から選択される 1 種の元素を示す。前記 RE は、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y の中から選択される 1 種の元素を示す。）と表記される固溶体であり、かつ、立方晶あるいは擬立方晶で (100) 配向していることを特徴とする請求項 1 に記載の電子デバイス用基体。

【請求項 8】 シリコンからなる基板を洗浄する前処理工程と、

前記前処理工程を経た基板を減圧雰囲気とした成膜容器内に配置し、所定の気体あるいはプラズマを該基板の被成膜面上に照射して、フルオライト構造を有する第一の金属酸化物からなる第一バッファ層をエピタキシャル成長させる第一成膜工程と、

所定の気体あるいはプラズマを前記第一バッファ層の表面上に照射して、フルオライト構造を有する第二の金属酸化物からなる第二バッファ層をエピタキシャル成長させる第二成膜工程と、

所定の気体あるいはプラズマを前記第二バッファ層の表面上に照射して、層状ペロブスカイト構造を有する第三の金属酸化物からなる第一酸化物電極層をエピタキシャル成長させる第三成膜工程と、

所定の気体あるいはプラズマを前記第一酸化物電極層の表面上に照射して、単純ペロブスカイト構造を有する第四の金属酸化物からなる第二酸化物電極層をエ

ピタキシャル成長させる第四成膜工程と、を具備したことを特徴とする電子デバイス用基体の製造方法。

【請求項 9】 前記第一成膜工程において、

前記基板を、 $\text{SiO}$ の蒸気圧が飽和蒸気圧に達しないような温度、背圧、酸素分圧下に保持しながら、前記第一バッファ層の構成元素の気体あるいはプラズマを前記基板の被成膜面に照射することを特徴とする請求項 8 に記載の電子デバイス用基体の製造方法。

【請求項 10】 前記第一成膜工程において、

前記基板の被成膜面上に存在する酸化層をなす $\text{SiO}_2$ 膜を $\text{Si}$ へ還元し、さらに還元されて生成した $\text{Si}$ を $\text{SiO}$ として昇華させて除去しながら、前記第一バッファ層をなす第一の金属酸化物を堆積させることを特徴とする請求項 9 に記載の電子デバイス用基体の製造方法。

【請求項 11】 前記第一成膜工程は、前記第一バッファ層を形成する際、前記基板の温度が $800^\circ\text{C}$ 以下、前記成膜雰囲気気の後圧が $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以上、かつ、前記成膜雰囲気気の酸素分圧が $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以上、であることを特徴とする請求項 9 に記載の電子デバイス用基体の製造方法。

【請求項 12】 前記第一成膜工程は、前記第一バッファ層を形成する際、前記基板の温度が $600^\circ\text{C}$ 以上 $800^\circ\text{C}$ 以下、成膜雰囲気気の後圧が $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下、かつ、前記成膜雰囲気気の酸素分圧が $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以上 $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ 以下、であることを特徴とする請求項 11 に記載の電子デバイス用基体の製造方法。

【請求項 13】 前記第一成膜工程において、

前記第一バッファ層を、前記基板の被成膜面上での熱酸化 $\text{SiO}_2$ 膜の成長速度以上の堆積速度で成膜することを特徴とする請求項 9 に記載の電子デバイス用基体の製造方法。

【請求項 14】 前記第一成膜工程において、

前記 $\text{SiO}_2$ 膜を除去された後の前記被成膜面に、熱酸化 $\text{SiO}_2$ 膜を形成することなく前記第一バッファ層をエピタキシャル成長させることを特徴とする請求項 13 に記載の電子デバイス用基体の製造方法。

【請求項 15】 前記第一成膜工程において、前記第一バッファ層の堆積速度を  $0.2 \text{ nm/min}$  以上とすることを特徴とする請求項 13 に記載の電子デバイス用基体の製造方法。

【請求項 16】 前記所定の気体あるいはプラズマは、前記第一成膜工程、前記第二成膜工程、前記第三成膜工程あるいは前記第四成膜工程の各工程で形成する金属酸化物を構成する元素からなることを特徴とする請求項 8 に記載の電子デバイス用基体の製造方法。

【請求項 17】 前記所定の気体あるいはプラズマは、前記基板の被成膜面に対向して配置された母材にレーザー光を照射して発生させることを特徴とする請求項 8 に記載の電子デバイス用基体の製造方法。

【請求項 18】 前記前処理工程は、前記基板の被成膜面を、再構成表面あるいは水素終端表面ではなく、酸化層が存在する表面に仕上げることを特徴とする請求項 8 に記載の電子デバイス用基体の製造方法。

【請求項 19】 請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の電子デバイス用基体を備えた機能素子であることを特徴とする電子デバイス。

【請求項 20】 前記機能素子はキャパシタ（強誘電体素子）であることを特徴とする請求項 19 に記載の電子デバイス。

【請求項 21】 前記機能素子はカンチレバー（圧電素子）であることを特徴とする請求項 19 に記載の電子デバイス。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子デバイス用基体及びその製造方法並びに電子デバイスに関する。より詳細には、本発明に係る電子デバイス用基体は、キャパシタとして機能する強誘電体素子やカンチレバーとして機能する圧電素子などを載置するのに好適に用いられる。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、強誘電体を用いた不揮発性メモリである強誘電体メモリの開発が急速に

進展している。強誘電体メモリは、強誘電体をキャパシタとして用い 1 T (transistor) / 1 C (capacitor) 構造などを形成するキャパシタ型と、強誘電体を  $\text{SiO}_2$  の代わりに電界効果トランジスタのゲート絶縁膜として用いる MF S F E T (Metal Ferroelectric Semiconductor Field Effect Transistor) 型とに分類される。MF S F E T 型は、高集積化や非破壊読出しなどの点でキャパシタ型より有利ではあるが、構造上の作製の困難さから実現しておらず、現状ではキャパシタ型の開発および商品化が先行している。

#### 【 0 0 0 3 】

キャパシタ型の強誘電体メモリに採用されている代表的な強誘電体材料としては、 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (略称：P Z T) と  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (略称：S B T) の 2 つが挙げられる。中でも、菱面体晶－正方晶の相境界 (略称：M P B、Morphotropic Phase Boundary) 付近の組成からなる P Z T は、その残留分極、抗電界特性に優れており、最も実用化の進展している材料である。

#### 【 0 0 0 4 】

キャパシタ型の強誘電体メモリでは、強誘電体材料である P Z T は下部電極と上部電極に挟まれた構造で用いられる。従来、この下部電極をなす材料として用いられてきたのは P t である。P t は最密充填構造である面心立方格子構造をとるため自己配向性が強く、 $\text{SiO}_2$  のようなアモルファス構造をなす薄膜上でも立方晶 (1 1 1) 配向するという特徴を備えているので好適に用いられる。しかしながら、P t は配向性が強いために柱状結晶が成長すると、粒界に沿って P b などが下地に拡散しやすくなったり、P t と  $\text{SiO}_2$  の密着性が悪い、等の問題があった。この対策法の一例として、P t と  $\text{SiO}_2$  の密着性の改善のためには T i が、さらに P b などが拡散するのを防ぐためには T i N などが用いられることが多い。ところが、このような T i や T i N を採用すると、下部電極は複雑な電極構造になると共に、T i の酸化や、T i の P t 中への拡散、それに伴う P Z T の結晶性の低下などが起こり、分極－電解 (略称：P－E、Polarization - Electric Field) 特性、リーク電流特性、さらにはファティーグ (繰り返し書き込み耐性) 特性の低下を引き起こすという恐れがあった。

#### 【 0 0 0 5 】

このように下部電極として  $Pt$  を用いた際の諸問題を回避するため、 $RuO_x$  や  $IrO_2$  をはじめ、導電性酸化物を下部電極の材料として用いる研究が行われている。中でも、ペロブスカイト構造を有する  $SrRuO_3$  は、 $PZT$  と同じ結晶構造を有しているので、界面での接合性に優れ、 $PZT$  のエピタキシャル成長を実現しやすく、 $Pb$  の拡散バリア層としての特性にも優れている。従って、 $SrRuO_3$  を下部電極として用いた強誘電体キャパシタの研究が盛んに行われている。

#### 【0006】

しかしながら、 $SrRuO_3$  などのペロブスカイト構造の酸化物を下部電極とし、その上に  $PZT$  を強誘電体として備えた構成からなる強誘電体キャパシタの場合、以下のような問題があった。

$PZT$  は、 $Zr : Ti = 0.52 : 0.48$  の  $MPB$  より  $Ti$  過剰側の組成、例えば  $Zr : Ti = 0.3 : 0.7$  の組成とすることが、残留分極  $P_r$  の増大や抗電界  $E_c$  の低減の観点から重要であるが、この組成領域での  $PZT$  は正方晶を示し、その分極方向は  $c$  軸に平行である。従って、基板上に順に、下部電極、強誘電体、上部電極を積層してなる構造の強誘電体キャパシタにおいて、強誘電体層をなす  $PZT$  を  $(001)$  配向膜とするためには、下部電極である  $SrRuO_3$  電極自体を擬立方晶  $(100)$  配向させる必要がある。

#### 【0007】

ところが、 $Si$  基板上にペロブスカイト型の酸化物である  $SrRuO_3$  からなる電極を直接堆積した場合、界面に  $SiO_2$  層が形成されるために、 $SrRuO_3$  をエピタキシャル成長させることは困難である。そこで、 $Si$  基板上に予め何らかのバッファ層をエピタキシャル成長させ、そのバッファ層上に  $SrRuO_3$  からなる電極をエピタキシャル成長させる方法が検討されている（例えば、特許文献1参照）。

ここで、 $Si$  基板上にエピタキシャル成長するバッファ層としては、例えばイットリア安定化ジルコニア [略記:  $YSZ$ 、 $Zr_{1-x}Y_xO_{2-0.5x}$ ] や  $CeO_2$  などのフルオライト構造を有する酸化物が挙げられる。これらは例えば、 $YSZ$  については非特許文献1に、 $CeO_2/YSZ$  については非特許文献2

において報告されている。

【0 0 0 8】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 1 2 2 6 9 8 号公報

【非特許文献 1】

Appl. Phys. Lett., vol.57 (1990) 1137

【非特許文献 2】

Appl. Phys. Lett., vol.64 (1994) 1573

【0 0 0 9】

前述の Y S Z などのバッファ層を用い、その上に S r R u O <sub>3</sub> 電極をエピタキシャル成長させる場合について、本発明者らは研究開発を進めると共に、鋭意検討を行った結果、この構成には以下に示す 2 つの問題があることが分かった。

第 1 の問題は、Y S Z、C e O <sub>2</sub> などのバッファ層を S i 基板上にエピタキシャル成長させるためには、バッファ層を堆積させる前に S i 基板の被成膜面に対して所定の表面処理が必要になる点である。従来、この表面処理法としては、2 通りの方法、すなわち再構成表面を形成する方法と水素終端表面を形成する方法が公知である。例えば、バッファ層を堆積する前に S i 基板の表面を弗酸処理することによって、S i 基板の表面を水素終端された表面に変える技術は非特許文献 3 に開示されている。ここで、再構成表面とは、高温かつ高真空の雰囲気中で熱処理を行い、S i 基板の表面層をなす S i 原子における余剰の共有結合（ダングリングボンド）同士を結合させて、表面の周期構造がバルクと変わってしまった表面を表す。一方、水素終端表面とは、フッ酸洗浄等により S i 基板の表面層をなす S i O <sub>2</sub> 自然酸化膜をエッチングした後に、フッ化アンモニウム溶液中で表面のダングリングボンドを水素で終端させた構造を有する表面を意味する。

【0 0 1 0】

【非特許文献 3】

Appl. Phys. Lett., vol.57 (1990) 1137

【0 0 1 1】

第 2 の問題は、バッファ層上に形成した S r R u O <sub>3</sub> の配向方向が ( 1 1 0 )

配向（擬立方晶）になってしまう点である。単純ペロブスカイト構造である  $\text{SrRuO}_3$ （斜方晶において  $a = 0.5567 \text{ nm}$ 、 $b = 0.5530 \text{ nm}$ 、 $c = 0.7845 \text{ nm}$ 、擬立方晶において  $a = 0.3923 \text{ nm}$ 、 $2^{1/2}a = 0.5548 \text{ nm}$ ）を、フルオライト構造をなす  $\text{YSZ}$ （ $a = 0.514 \text{ nm}$ ）あるいは  $\text{CeO}_2$ （ $a = 0.541 \text{ nm}$ ）の（100）面上に設けた場合は、（100）配向でエピタキシャル成長せず、（110）配向（擬立方晶）することが公知である（例えば、非特許文献4 参照）。

#### 【0012】

##### 【非特許文献4】

Appl. Phys. Lett., 67 (1995) 1387

#### 【0013】

換言すれば、従来は、 $\text{YSZ}$ や $\text{CeO}_2$ などのバッファ層を  $\text{Si}$  基板上にエピタキシャル成長させるためには、バッファ層を堆積する前に  $\text{Si}$  基板の被成膜面に対して所定の表面処理が必要であり、製造工程の複雑化と製造コストの増加をまねいていた。また、このような所定の表面処理を行ったとしても、その上に形成されるバッファ層は、望ましい（100）配向でのエピタキシャル成長は得られず、（110）配向でしかエピタキシャル成長できなかった。

#### 【0014】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、 $\text{YSZ}$ や $\text{CeO}_2$ などのバッファ層を  $\text{Si}$  基板上にエピタキシャル成長させる際に、バッファ層を堆積する前に  $\text{Si}$  基板の被成膜面に対して所定の表面処理、すなわち再構成表面を形成する処理や水素終端表面を形成する処理を施す必要がなく、かつ、当該所定の表面処理が行われなくても、バッファ層が（100）配向でエピタキシャル成長してなる電子デバイス用基体及びその製造方法を提供することを課題とする。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するために、

シリコンからなる基板と、該基板の被成膜面上に順にエピタキシャル成長して

積層された第一バッファ層、第二バッファ層、第一酸化物電極層および第二酸化物電極層とから構成されており、

前記第一バッファ層はフルオライト構造を有する第一の金属酸化物、前記第二バッファ層はフルオライト構造を有する第二の金属酸化物、前記第一酸化物電極層は層状ペロブスカイト構造を有する第三の金属酸化物、前記第二酸化物電極層は単純ペロブスカイト構造を有する第四の金属酸化物、であることを特徴とする電子デバイス用基体を提供する。

#### 【0016】

また、シリコンからなる基板を洗浄する前処理工程と、

前記前処理工程を経た基板を減圧雰囲気とした成膜容器内に配置し、所定の気体あるいはプラズマを該基板の被成膜面上に照射して、フルオライト構造を有する第一の金属酸化物からなる第一バッファ層をエピタキシャル成長させる第一成膜工程と、

所定の気体あるいはプラズマを前記第一バッファ層の表面上に照射して、フルオライト構造を有する第二の金属酸化物からなる第二バッファ層をエピタキシャル成長させる第二成膜工程と、

所定の気体あるいはプラズマを前記第二バッファ層の表面上に照射して、層状ペロブスカイト構造を有する第三の金属酸化物からなる第一酸化物電極層をエピタキシャル成長させる第三成膜工程と、

所定の気体あるいはプラズマを前記第一酸化物電極層の表面上に照射して、単純ペロブスカイト構造を有する第四の金属酸化物からなる第二酸化物電極層をエピタキシャル成長させる第四成膜工程と、を具備したことを特徴とする電子デバイス用基体の製造方法を提供する。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下では、本発明に係る電子デバイス用基体について、図面を参照して詳細に説明する。

図1は、本発明に係る電子デバイス用基体の模式的な断面図である。図1において、電子デバイス用基体100は、シリコンからなる基板11と、基板11の

被成膜面上に順にエピタキシャル成長して積層された第一バッファ層 12、第二バッファ層 13、第一酸化物電極層 14 および第二酸化物電極層 15 とから構成されており、第一バッファ層 12 はフルオライト構造を有する第一の金属酸化物、第二バッファ層 13 はフルオライト構造を有する第二の金属酸化物、第一酸化物電極層 14 は層状ペロブスカイト構造を有する第三の金属酸化物、第二酸化物電極層 15 は単純ペロブスカイト構造を有する第四の金属酸化物、である。

#### 【0018】

また、図 2 は、図 1 の電子デバイス用基体を作製する際に、基板 11 上に第一バッファ層 12、第二バッファ層 13、第一酸化物電極層 14 および第二酸化物電極層 15 を順次積層した状態を示す模式的な断面図である。(a) は第一バッファ層 12 を設ける直前の基板 11 であり、被成膜面上に酸化物層 16 が存在することを表す。(b) は第一バッファ層 12 を設けた状態を、(c) は第二バッファ層 13 を設けた状態を、(d) は第一酸化物電極層 14 を設けた状態を、(e) は第二酸化物電極層 15 を設けた状態を、それぞれ表している。

#### 【0019】

上記構成による電子デバイス用基体 100 であれば、シリコンからなる基板 11 の被成膜面上には、まず最初に、第一バッファ層 12 としてフルオライト構造を有する第一の金属酸化物が設けられる。フルオライト構造を有する第一の金属酸化物であれば、シリコンからなる基板 11 の被成膜面が、所定の表面処理、すなわち再構成表面を形成する処理や水素終端表面を形成する処理を施されていなくても、第一の金属酸化物からなる第一バッファ層 12 をエピタキシャル成長させることが可能となる。

#### 【0020】

これは、基板 11 の被成膜面に対して上記所定の表面処理が行われなかったため、基板 11 の被成膜面上には酸素が残存し、基板 11 の被成膜面は  $\text{SiO}_2$  で覆われた状態にあり、ここに金属酸化物が被着すると同時に基板 11 の被成膜面からは  $\text{SiO}$  の形で酸素が離脱し、その結果、第一バッファ層 12 がエピタキシャル成長したものと考えられる。

図 9 はこの様子を示す模式的な断面図である。図 9 において左側の図面は、基

板 11 の被成膜面上には酸素が残存し、基板 11 の被成膜面は  $\text{SiO}_2$  で覆われた状態を表す。図 9 において右側の図面は、金属酸化物が被着すると同時に基板 11 の被成膜面からは  $\text{SiO}$  の形で酸素が離脱し、その結果、第一バッファ層 12 として YSZ がエピタキシャル成長した状態を表す。

#### 【0021】

本発明者らは実験により、上述した現象が確認される材料はフルオライト構造を有する金属酸化物であることを見出した。フルオライト構造としては、例えば図 10 に示したものが挙げられる。本願では、第一バッファ層 12 を構成する金属酸化物を第一の金属酸化物と呼ぶ。なお、上記所定の表面処理を行わなかった基板 11 の被成膜面上に酸素が残存していることは、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy、XPS と略称する。) により確認した。

#### 【0022】

上記の現象は、シリコンからなる基板 11 の被成膜面の面方位が (100)、(110) 又は (111) であるとき発生することを本発明者らは実験により確認した。

また上記の現象が生じる際のシリコンからなる基板 11 の被成膜面、すなわち再構成表面を形成する処理や水素終端表面を形成する処理といった所定の表面処理が施されていない被成膜面は、前記第一バッファ層を成膜する前に、RHEED 法による回折像において、回折パターンが観測されないことによって特定可能であることが分かった。

#### 【0023】

図 3 は、RHEED 法により観測した回折像の写真であり、(a) は第一バッファ層 12 を設ける直前の基板 11 上に酸化物層 16 が存在する表面を観測した結果である。(b) は第一バッファ層 12 の表面を、(c) は第二バッファ層 13 の表面を、(d) は第一酸化物電極層 14 の表面を、(e) は第二酸化物電極層 15 の表面を、それぞれ観測した結果である。

#### 【0024】

図 3 (a) から、第一バッファ層 12 を設ける直前の基板 11 上に酸化物層 16 が存在する表面を観測すると、回折パターンが観測されないことが明らかに分

かる。このような状態にある基体の被成膜面上に、第一バッファ層 12、第二バッファ層 13、第一酸化物電極層 14 および第二酸化物電極層 15 を順次積層すると、反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction、RHEED と略称する) 法による回折像において回折パターンが次第に明瞭に観測されるようになる。この結果より、上記の順次積層によって形成された各層は、エピタキシャル成長していることを表している。

#### 【0025】

すなわち、上記エピタキシャル成長をなした第一バッファ層 12 であれば、その上に順に、フルオライト構造を有する第二の金属酸化物からなる第二バッファ層 13、層状ペロブスカイト構造を有する第三の金属酸化物からなる第一酸化物電極層 14、単純ペロブスカイト構造を有する第四の金属酸化物からなる第二酸化物電極層 15 を、それぞれエピタキシャル成長させることができる。

#### 【0026】

まずフルオライト構造上に層状ペロブスカイト構造を形成し、次いで層状ペロブスカイト構造上に単純ペロブスカイト構造を設けることによって、最後に積層した第二酸化物電極層 15 は従来、成長させることが困難であった配向、すなわち (100) 配向でエピタキシャル成長することが明らかとなった。

なお、単純ペロブスカイト構造としては例えば図 11 に示したものが、層状ペロブスカイト構造としては例えば図 12 あるいは図 13 に示したものが、それぞれ挙げられる。

#### 【0027】

したがって、上記構成からなる電子デバイス用基体であれば、最表面に (100) 配向でエピタキシャル成長した酸化物電極層を備えているので、その上に PZT や SBT からなる強誘電体材料を (001) 配向膜として成長させることが可能となる。ゆえに、本発明に係る電子デバイス用基体は、強誘電体素子や圧電素子を作製する基体として好ましい。

#### 【0028】

第一バッファ層 12 を構成する第一の金属酸化物としては、例えば、酸化ジルコニウムの構成元素である Zr の一部を金属元素  $M_{\alpha}$  で置換して得られた、Zr

$1-xM\alpha_xO_y$  ( $0 < x < 1$ 、 $1.5 < y < 2$ ) と表記される固溶体（ただし、前記  $M\alpha$  は、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Mg、Ca、Sr、Baの中から選択される 1 種の元素を示す。）であり、かつ、立方晶で (100) 配向しているものが好ましい。

### 【0029】

第二バッファ層 13 を構成する第二の金属酸化物としては、酸化セリウム、あるいは酸化セリウムの構成元素である Ce の一部を金属元素  $M\beta$  で置換して得られた、 $Ce_{1-x}M\beta_xO_y$  ( $0 < x < 1$ 、 $1.5 < y < 2$ ) と表記される固溶体（ただし、前記  $\beta$  は、Zr、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Mg、Ca、Sr、Baの中から選択される 1 種の元素を示す。）であり、かつ、立方晶で (100) 配向しているものが望ましい。

### 【0030】

第一酸化物電極層 14 を構成する第三の金属酸化物としては、金属元素  $M\gamma$  若しくは RE を構成元素として含み、 $M\gamma_2RuO_4$ 、 $RE_2NiO_4$ 、又は、 $REBa_2Cu_3O_x$ （ただし、前記  $M\gamma$  は、Ca、Sr、Baの中から選択される 1 種の元素を示す、前記 RE は、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Yの中から選択される 1 種の元素を示す。）と表記される固溶体であり、かつ、正方晶あるいは斜方晶で (001) 配向しているものが好ましい。

### 【0031】

第二酸化物電極層 15 を構成する第四の金属酸化物としては、金属元素  $M\gamma$  若しくは RE を構成元素として含み、 $M\gamma RuO_3$ 、 $(RE, M\gamma)CrO_3$ 、 $(RE, M\gamma)MnO_3$ 、 $(RE, M\gamma)CoO_3$ 、又は、 $(RE, M\gamma)NiO_3$ （ただし、前記  $M\gamma$  は、Ca、Sr、Baの中から選択される 1 種の元素を示す。前記 RE は、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Yの中から選択される 1 種の元素を示す。）と表記される固溶体であり、かつ、立方晶あるいは擬立方晶で (100) 配向

しているものが好ましい。

### 【 0 0 3 2 】

図 7 は、本発明に係る電子デバイス用基体の製造方法を構成する各工程のフローチャートである。

本発明に係る電子デバイス用基体の製造方法は、

シリコンからなる基板 1 1 を洗浄する前処理工程（図 7 では S i 基板洗浄工程と表示）と、

前処理工程を経た基板 1 1 を減圧雰囲気とした成膜容器内に配置し、所定の気体あるいはプラズマを基板 1 1 の被成膜面上に照射して、フルオライト構造を有する第一の金属酸化物からなる第一バッファ層 1 2 をエピタキシャル成長させる第一成膜工程（図 7 では第一バッファ層のエピタキシャル成長過程と表示）と、所定の気体あるいはプラズマを第一バッファ層 1 2 の表面上に照射して、フルオライト構造を有する第二の金属酸化物からなる第二バッファ層 1 3 をエピタキシャル成長させる第二成膜工程（図 7 では第二バッファ層のエピタキシャル成長過程と表示）と、

所定の気体あるいはプラズマを第二バッファ層 1 3 の表面上に照射して、層状ペロブスカイト構造を有する第三の金属酸化物からなる第一酸化物電極層 1 4 をエピタキシャル成長させる第三成膜工程（図 7 では第一酸化物電極層のエピタキシャル成長過程と表示）と、

所定の気体あるいはプラズマを第一酸化物電極層 1 4 の表面上に照射して、単純ペロブスカイト構造を有する第四の金属酸化物からなる第二酸化物電極層 1 5 をエピタキシャル成長させる第四成膜工程（図 7 では第二酸化物電極層のエピタキシャル成長過程と表示）と、から構成されている。

### 【 0 0 3 3 】

上記電子デバイス用基体の製造方法において、第一成膜工程から第四成膜工程の各酸化膜を形成する製造装置としては、図 8 に示す成膜装置が好適に用いられる。図 8 は、パルス・レーザー蒸着（Pulsed Laser Deposition：PLD）法にて薄膜を作製する成膜装置を示す模式的な断面図であり、8 0 は内部を減圧可能なプロセスチャンバ、8 1 はターゲットと呼称される成膜母材を載置し自公転可

能とした母材支持部、82は母材支持部81の上に配置されたターゲット、83は基板保持部、84は基板保持部83が内蔵する温度制御部、85は基板、86は基板85の上に堆積させた薄膜、87はプロセスガスの導入管、88はプロセスガスの制御を行う開閉機構、89は成膜母材82に照射される(ArFまたはKrF)エキシマ・レーザー・ビーム、90は成膜母材82にエキシマ・レーザー・ビームを照射することにより発生したプルーム(プラズマの柱)、91はプロセスチャンバ80の内部を減圧する排気部、92はプロセスチャンバ80と排気部91との内部空間を遮断する開閉機構、93はRHEED法で薄膜を分析する際に用いるRHEED源(RHEED gun)、94はRHEED源93から薄膜86に入射されるビーム、95は薄膜86で反射されたビーム、96はRHEEDスクリーンと呼ばれる反射ビーム95を検知する機構、を表している。

#### 【0034】

図8の成膜装置で用いるPLD法とは、基板85の上に薄膜86を形成している間は、プロセスチャンバ80の内部空間を非常に低い圧力とした酸素雰囲気、例えばおよそ大気圧の千分の一程度とした圧力下において、自転しているターゲットにエキシマ・レーザー・ビームをパルス的に照射し、この照射によってターゲットを構成している成分をプラズマや分子状態として基板まで飛翔させ、基板の被成膜面上に薄膜を堆積させる成膜法である。

#### 【0035】

上記構成からなる電子デバイス用基体の製造方法において、前処理工程は、シリコンからなる基板11の表層から有機物などを除去する目的の洗浄処理とその後に行われる乾燥処理とを意味する。この洗浄処理では、例えば有機溶媒に基板11を浸漬、あるいは浸漬と同時に超音波を印加することによって基板11に付着した有機物の除去が行われる。乾燥処理とは、先の洗浄で用いた有機溶媒を基板11の被成膜面から取り除く処理である。

その際、この前処理工程では、基板11の被成膜面を、再構成表面あるいは水素終端表面ではなく、酸化層16が存在する表面に仕上げるのが望ましい。具体的には、従来、有機溶媒を用いた洗浄処理の後に施されていた、再構成表面あるいは水素終端表面を得るためのRCA洗浄や弗酸洗浄は行わずに、基板11の

被成膜面には酸素（酸化層 16）が残存した状態として仕上げるものである [図 2 (a)]。

#### 【0036】

次に、第一成膜工程では、上記前処理工程を経た基板 11 を減圧雰囲気とした成膜容器内に配置し、所定の気体あるいはプラズマを基板 11 の被成膜面上に照射して、フルオライト構造を有する第一の金属酸化物からなる第一バッファ層 12 をエピタキシャル成長させるものである。ここで、所定の気体あるいはプラズマは、第一成膜工程で形成する金属酸化物を構成する元素からなるものであり、これを基板 11 の被成膜面上に照射する。

#### 【0037】

前処理工程によって作製された基板 11 の被成膜面上には酸素（酸化層 16）が残存し、被成膜面は  $\text{SiO}_2$  で覆われた状態にあるので、この被成膜面は金属酸化物を構成する元素からなる気体あるいはプラズマに曝されると、この元素が被成膜面に被着することで金属酸化物が堆積し始めると同時に、この気体あるいはプラズマに叩かれた被成膜面からはその上に存在する酸化層 16 をなす  $\text{SiO}_2$  膜を  $\text{SiO}$  の形で昇華させて除去することができる。この  $\text{SiO}$  の除去に際しては、基板 11 を、 $\text{SiO}$  の蒸気圧が飽和蒸気圧に達しないような温度、背圧、酸素分圧下に保持し、第一バッファ層 12 の堆積速度を、基板 11 の被成膜面上における熱酸化  $\text{SiO}_2$  膜の成長速度以上とする。

この作用により、シリコンからなる基板 11 と第一バッファ層 12 との界面にはシリコン酸化物が殆ど存在せず、基板 11 の被成膜面上に直ちにエピタキシャル成長した第一バッファ層 12 を設けることが可能となる [図 2 (b)]。この第一バッファ層としては、フルオライト構造を有する金属酸化物を用いることにより上記作用が安定して得られるので好ましい。

#### 【0038】

上記第一成膜工程は、第一バッファ層 12 を形成する際、基板 11 の温度が  $800^\circ\text{C}$  以下、成膜雰囲気の背圧が  $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  以上、かつ、成膜雰囲気の酸素分圧が  $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  以上である成膜条件、好ましくは、基板 11 の温度が  $600^\circ\text{C}$  以上  $800^\circ\text{C}$  以下、成膜雰囲気の背圧が  $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$

以下、かつ成膜雰囲気酸素分圧が $5 \times 10^{-6}$  Torr 以上 $5 \times 10^{-4}$  Torr 以下である成膜条件にて行われる（尚、1 Torr = 133 Pa である。）。

また、第一バッファ層 12 の堆積速度は、熱酸化 SiO<sub>2</sub> 膜の成長速度（0.2 nm/min）以上とされる。係る堆積速度を得るための成膜条件の一例を挙げると、レーザーエネルギー密度が $1 \text{ J/cm}^2$  以上、レーザー周波数が 5 Hz 以上、ターゲット基板間距離が 50 mm 以上 80 mm 以下である。

ここで、上記第 1 バッファ層 12 の堆積速度を熱酸化 SiO<sub>2</sub> 膜の成長速度（0.2 nm/min）以上とすることは重要である。なぜならば、本発明者が堆積速度と第一バッファ層の結晶性との関係を検証したところ、堆積速度を熱酸化 SiO<sub>2</sub> 膜の成長速度である 0.2 nm/min 未満とした場合には、第一バッファ層 12 をエピタキシャル成長させることができないという結果が得られているからである。以下に、本発明者が行った検証実験の詳細を記載する。

#### 【0039】

実験は、前処理を行った Si 基板を用意し、この Si 基板上に、図 8 に示した成膜装置を用いた PLD 法により、第一バッファ層として YSZ を成膜することにより行った。その際、レーザー周波数、ターゲット基板間距離、及びレーザーエネルギー密度を種々に変更することで YSZ の堆積速度を調整した。表 1 に、各実験条件、YSZ の堆積速度、及び成膜した YSZ を XRD により測定して得られた YSZ（200）ピークのロックングカーブの半値幅（FWHM）を表 1 に示す。

尚、成膜時の基板温度は 700℃、成膜雰囲気酸素の背圧は $1 \times 10^{-6}$  Torr、酸素分圧は $5 \times 10^{-5}$  Torr であり、全ての条件で共通とした。

#### 【0040】

図 14 は、表 1 に示した結果を、堆積速度の調整に用いたパラメータ毎に項目分けして示すグラフである。同グラフは、YSZ の堆積速度を横軸に、YSZ（200）のピーク半値幅を縦軸に取っている。表 1 及び図 14 に示す結果から明らかなように、堆積速度が 0.2 nm/min（1 nm/5 min）未満の範囲では、YSZ（200）のピーク半値幅が著しく大きくなっており、YSZ がエ

ピタキシャル成長していないことが分かる。また逆に、堆積速度が  $0.2 \text{ nm/min}$  以上の範囲では、ピーク半値幅が狭くなっており、Y S Z は良好にエピタキシャル成長している。

さらに、図 1 4 に示すように、上記堆積速度とピーク半値幅との関係は、堆積速度の調整に用いたパラメータに依存していないことから、S i 基板上での Y S Z のエピタキシャル成長を阻害する反応が S i 基板上にて進行していることが示唆される。そして、この  $0.2 \text{ nm/min}$  という堆積速度は、S i 基板上への熱酸化 S i O<sub>2</sub> 膜の堆積速度とほぼ一致しており、上記 Y S Z の堆積プロセスは酸素含有雰囲気下にて基板を高温に加熱して行うことから、上記 Y S Z のエピタキシャル成長を阻害している反応は、S i 基板表面への熱酸化 S i O<sub>2</sub> 膜形成反応であると推定できる。

#### 【 0 0 4 1 】

以上の結果から、上記第一バッファ層 1 2 を形成する第一成膜工程において、第一バッファ層 1 2 を良好にエピタキシャル成長させるには、その堆積速度を S i 基板表面への熱酸化 S i O<sub>2</sub> 膜の成長速度より速くすることが必要であるといえる。

#### 【 0 0 4 2 】

【表 1】

試料 番号	レーザー 周波数 (Hz)	ターゲット 基板間距離 (mm)	レーザーエネ ルギー密度 (J/cm <sup>2</sup> )	Y S Z 堆積速度 (nm/5min)	Y S Z (200) ピーク半値幅 (deg)
1	2	50	1.5	0.58	10
2	5	50	1.5	1.46	2.5
3	10	50	1.5	2.92	1.91
4	10	80	1.5	1.25	1.31
5	10	70	1.5	1.67	1.22
6	10	60	1.5	2.08	0.99
7	10	50	1.5	2.92	1.06
8	10	50	0.5	0.42	10
9	10	50	1.0	1.67	2.29
10	10	50	1.5	2.92	1.06

## 【0 0 4 3】

第一バッファ層 1 2 の形成においては、上述した作用が働くため、必要以上に基板温度を上げたり、成膜雰囲気の背圧を超高真空にする必要はない。これに対して、従来のプロセスでは、再構成表面あるいは水素終端表面からなる被成膜面を備えた基板を用い、この上に第一バッファ層を形成していたが、この場合には第一バッファ層のエピタキシャル成長を達成するためには、800℃を越える基板温度や $1 \times 10^{-6}$  Torr より低い背圧とした成膜雰囲気が必須条件であった。したがって、本発明に係る第一成膜工程であれば、第一バッファ層 1 2 の作製に要するエネルギーを大幅に低減できるので、製造コストの低減に寄与する。

## 【0 0 4 4】

次に、第二成膜工程では、第一成膜工程で作製した第一バッファ層 1 2 の表面上に、所定の気体あるいはプラズマを照射して、フルオライト構造を有する第二の金属酸化物からなる第二バッファ層 1 3 をエピタキシャル成長させる。

この第二バッファ層 1 3 としては、第一バッファ層 1 2 を構成する第一の金属酸化物とは異なる材料である第二の金属酸化物からなり、かつ、第二バッファ層

13 上に積層する第一酸化物電極層 14 のエピタキシャルを促す働きを有するものが選択される。

#### 【0045】

なお、上記第一成膜工程で作製した第一バッファ層 12 の表面上に、成膜条件によっては、例えば直径が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  程度のドロップレット粒子が発生する場合がある。このような場合には、柔軟材あるいは柔構造を有する部材を用いて第一バッファ層 12 の表面を払拭する工程を追加することによってドロップレット粒子を除去してもよい。例えば、上記部材として綿棒を用いることにより、除去前に  $100 \sim 1000$  個/ $\text{cm}^2$  程度のドロップレット粒子が存在した場合、除去後に  $0.1 \sim 1$  個/ $\text{cm}^2$  程度に減らすことができる。第一バッファ層 12 の表面上に発生したドロップレット粒子の除去は、その上に形成される第二バッファ層 13 のエピタキシャル成長を促し、平坦性を確保することに寄与する。

#### 【0046】

次に、第三成膜工程では、第二成膜工程で作製した第二バッファ層 12 の表面上に、所定の気体あるいはプラズマを照射して、層状ペロブスカイト構造を有する第三の金属酸化物からなる第一酸化物電極層 14 をエピタキシャル成長させる。

最後に、第四成膜工程では、第三成膜工程で作製した第一酸化物電極層 14 の表面上に、所定の気体あるいはプラズマを照射して、単純ペロブスカイト構造を有する第四の金属酸化物からなる第二酸化物電極層 15 をエピタキシャル成長させる。

従来は、層状ペロブスカイト構造を有する第三の金属酸化物からなる第一酸化物電極層 14 を設けることなく、第二バッファ層 12 の表面上に直ちに単純ペロブスカイト構造を有する第四の金属酸化物からなる第二酸化物電極層 15 を形成してなる構造が用いられていた。この層状ペロブスカイト構造を設けずに単純ペロブスカイト構造を配した従来の構造では、最表面は (110) 配向していた。

これに対して、本発明に係る電子デバイス用基体の製造方法では、層状ペロブスカイト構造を設けた上に単純ペロブスカイト構造を形成する工程を採用したことによって、最表面に (100) 配向でエピタキシャル成長した酸化物電極層が



作製できる。

#### 【0047】

第一酸化物電極層 14 としては、第二バッファ層 13 を構成する第二の金属酸化物とは異なる材料である第三の金属酸化物からなり、かつ、第一酸化物電極層 14 上に積層する第二酸化物電極層 15 のエピタキシャルを促す働きを有するものが選択される。

第二酸化物電極層 15 としては、第一酸化物電極層 14 上にエピタキシャル成長し (100) 配向するものが選択される。

#### 【0048】

上述した電子デバイス用基体の製造方法では、第一成膜工程、第二成膜工程、第三成膜工程あるいは第四成膜工程の各工程においては、各々の工程において形成する金属酸化物を構成する元素からなる所定の気体あるいはプラズマが用いられる。

特に、前記第一成膜工程において、所定の気体あるいはプラズマとして、基板 11 の被成膜面に対向して配置された母材にレーザー光を照射して発生させたものをを用いた場合は、SiO の蒸気圧が飽和蒸気圧に達しないような温度、背圧、酸素分圧下に保持した基板 11 に、第一バッファ層 12 の構成元素の気体あるいはプラズマを照射することにより、基板 11 の被成膜面上に存在する酸化層 16 を成す SiO<sub>2</sub> 膜を Si へ還元するとともに、還元されて生成した Si を SiO として昇華させて除去しながら、さらに被成膜面上に、熱酸化 SiO<sub>2</sub> 膜が形成される速度以上の堆積速度で前記第一バッファ層 12 を堆積させることにより、基板 11 と第一バッファ層 12 との界面にアモルファス層を形成しないようにして第 1 バッファ層 12 をエピタキシャル成長させることが望ましい。このようにして形成すれば、簡便な製造プロセスでありながら、所望の配向面を有し、かつ結晶性に優れる第一バッファ層 12 を形成でき、製造コスト低減の観点からも望ましい。

#### 【0049】

本発明に係る電子デバイスは、上述した構成からなる電子デバイス用基体を備えた機能素子であることを特徴している。

すなわち、上述した構成の電子デバイス用基体であれば、その最表面は（100）配向でエピタキシャル成長した酸化物電極層からなるので、その上にキャパシタ（強誘電体素子）やカンチレバー（圧電素子）に代表される機能素子を構成する強誘電体層を直ちに設けた場合、強誘電体層は極めて優れた結晶成長を行うことが可能となる。したがって、本発明に係る電子デバイス用基体を備えた機能素子であれば、従来より所望の特性が安定して得られるので好ましい。

#### 【0050】

図5は本発明に係る機能素子の一例を示す模式的な断面図であり、機能素子が強誘電体素子（強誘電体キャパシタ）200の場合を示す。図5において、21はシリコンからなる基板、22は第一バッファ層、23は第二バッファ層、24は第一下部電極層、25は第二下部電極層、26は強誘電体層、27は上部電極層であり、21～25が、上述した電子デバイス用基体100に相当する。

図6は本発明に係る機能素子の他の一例を示す模式的な断面図であり、機能素子が圧電素子（圧電アクチュエータ）300の場合を示す。図6において、31はシリコンからなる基板、32は第一バッファ層、33は第二バッファ層、34は第一下部電極層、35は第二下部電極層、36は圧電体層、37は上部電極層、38は熱酸化膜層であり、38を含む31～35が、上述した電子デバイス用基体100に相当する。

#### 【0051】

##### 【実施例】

以下に実施例をあげて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

##### （実施例1）

本例では、被成膜面が（100）面であるシリコン基板11上に、第一バッファ層12、第二バッファ層13、第一酸化物電極層14および第二酸化物電極層15を順番に積層した構成からなる電子デバイス用基体とその製造方法の具体的な事例について、図1～図4を参照して説明する。

図1は本例に係る電子デバイス用基体の構成を模式的に示す断面図であり、図2は図1の電子デバイス用基体を製造する際の各製造工程における断面図を表す

。図3は、図1の電子デバイス用基体を製造する際の各製造工程における最表面をRHEED法を用い、その場観察した回折パターンを示す写真である。図4は、図1の電子デバイス用基体の最表面をX線回折(X-ray Diffraction、XRD)法で調べた結果を表すグラフであり、(a)は $\theta-2\theta$ スキャンした結果を、(b)は $\text{SrRuO}_3$  (200) ピークのオメガ・スキャンした結果をそれぞれ示している。

#### 【0052】

始めに、本実施の形態に係る電子デバイス用基体の構成について述べる。

本実施の形態に係る電子デバイス用基体100は、(100)面からなるSi基板11と、前記Si基板11上に立方晶(100)配向でエピタキシャル成長したフルオライト構造の金属酸化物からなる第1バッファ層12と、前記第1バッファ層12上に立方晶(100)配向でエピタキシャル成長したフルオライト構造の金属酸化物からなる第2バッファ層13と、前記第2バッファ層13上に正方晶または斜方晶(001)配向でエピタキシャル成長したペロブスカイト構造の第1酸化物電極層14と、前記第1酸化物電極層14上に立方晶または擬立方晶(100)配向でエピタキシャル成長したペロブスカイト構造の第2酸化物電極層15と、からなる。

#### 【0053】

Si基板11としては、自然酸化膜を除去しない基板を用いた。第1バッファ層12は、YSZが立方晶(100)配向でエピタキシャル成長しており、その厚さは5nmである。第2バッファ層13は、 $\text{CeO}_2$ が立方晶(100)配向でエピタキシャル成長しており、その厚さは10nmである。第1酸化物電極層14であるが、ここでは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が正方晶または斜方晶(001)配向でエピタキシャル成長している。第2酸化物電極層15であるが、ここでは $\text{SrRuO}_3$ が擬立方晶(100)配向でエピタキシャル成長している。

#### 【0054】

次に、上述した電子デバイス用基体の製造方法について述べる。

Si(100)基板11を有機溶媒に浸漬させ、超音波洗浄機を用いて脱脂洗浄を行う。ここで、有機溶媒としては、例えばエチルアルコールとアセトンの1

：1 混合液を使用することができるが、これに限るものではない。また、通常の Si 基板の代表的な洗浄方法である RCA 洗浄や弗酸洗浄といった自然酸化膜を除去する工程を行う必要はない。その結果、図 2 (a) に示すように、Si (100) 基板 11 表面には自然酸化膜が形成されている。

#### 【0055】

脱脂洗浄した Si (100) 基板 11 を基板ホルダーに装填したあと、室温での背圧  $1 \times 10^{-8}$  Torr の真空装置内に基板ホルダーごと導入し、赤外線ランプを用いて  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $700^\circ\text{C}$  まで加熱昇温する。途中  $500^\circ\text{C}$  以上の温度領域で、自然酸化膜層 16 が一部 SiO として蒸発するために、圧力が  $1 \times 10^{-6}$  Torr 以上まで上昇するが、 $700^\circ\text{C}$  では  $5 \times 10^{-7}$  Torr 以下の一定値となる。ただし、図 3 (a) に示されるように、Si  $\langle 011 \rangle$  方向からの RHEED パターンには回折パターンは観測されず、Si (100)  $2 \times 1$  による再構成表面は形成されておらず、図 2 (a) に示される自然酸化膜層 16 に覆われた Si 基板であることが分かる。なお、Si 基板表面に新たに熱酸化膜を形成しない範囲であれば、昇温速度、基板温度、圧力などの条件は、これに限るものではない。

#### 【0056】

圧力が一定になった後、Si (100) 基板 11 に対向して配置された YSZ ターゲット表面に、エネルギー密度  $2.5 \text{ J}/\text{cm}^2$ 、周波数  $10 \text{ Hz}$ 、パルス長  $10 \text{ ns}$  の条件で KrF エキシマレーザー（波長  $248 \text{ nm}$ ）のパルス光を入射し、ターゲット表面に Y、Zr、O からなるプラズマプルームを発生させる。このプラズマプルームをターゲットから  $40 \text{ mm}$  離れた位置にある Si (100) 基板 11 に照射し、基板温度  $700^\circ\text{C}$ 、堆積中の圧力  $5 \times 10^{-5}$  Torr の条件で、基板に  $10$  分照射して YSZ 第一バッファ層 12 を  $5 \text{ nm}$  堆積した（図 2 (b)）。図 3 (b) に示されるように、Si  $\langle 011 \rangle$  方向からの RHEED パターンには回折パターンが現れ、YSZ (100) / Si (100)、YSZ  $\langle 011 \rangle$  / Si  $\langle 011 \rangle$  の方位関係にあるエピタキシャル成長をしていることが明らかになった。

#### 【0057】

なお、各条件のうち、ターゲット組成はYSZ、基板温度は600℃以上800℃以下、体積中の背圧は $5 \times 10^{-6}$  Torr以下、酸素分圧は $5 \times 10^{-6}$  Torr以上 $5 \times 10^{-4}$  Torr以下、が望ましいが、SiOの蒸気圧が飽和蒸気圧に達しないような温度、背圧、酸素分圧下に保持したSi基板11に、Zrの気体あるいはプラズマを照射することにより、Si基板11表面の酸化層SiO<sub>2</sub>（自然酸化膜）をSiへ還元し、さらに還元されて生成されたSiをSiOとして昇華させて除去しながら、YSZをエピタキシャル成長させることができるのであれば、各条件はこれに限るものではない。また、各条件のうち、レーザーエネルギー密度が $1 \text{ J/cm}^2$ 以上、レーザー周波数が5 Hz以上、ターゲット-基板間距離が50 mm以上80 mm以下、が望ましいが、YSZの堆積速度がSi基板表面の熱酸化SiO<sub>2</sub>膜の成長速度（0.2 nm/min）以上であり、Si基板11表面に熱酸化SiO<sub>2</sub>膜を形成することなくYSZをエピタキシャル成長させることができるのであれば、各条件はこれに限るものではない。

#### 【0058】

ただし、条件によっては、YSZ第1バッファ層12は変化しないものの、Si（100）基板11のYSZ第1バッファ層12との界面には酸素が供給されて熱酸化膜が形成される場合がある。さらに、ZrO<sub>2</sub>が立方晶として固溶体を形成するのであれば、Yの代わりにLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mg、Ca、Sr、Baを添加する場合も同様の効果が得られる。

#### 【0059】

YSZ第1バッファ層12を堆積した後、基板に対向して配置されたCeO<sub>2</sub>ターゲット表面に、エネルギー密度 $2.5 \text{ J/cm}^2$ 、周波数10 Hz、パルス長10 nsの条件でKrFエキシマレーザーのパルス光を入射し、ターゲット表面にCe、Oのプラズマプルームを発生させる。このプラズマプルームをターゲットから40 mm離れた位置にあるSi（100）基板11に照射し、基板温度700℃、堆積中の圧力 $5 \times 10^{-5}$  Torrの条件で、基板に10分照射してCeO<sub>2</sub>第2バッファ層13を10 nm堆積した（図2（c））。図3（c）に

示されるように、 $\text{Si} \langle 011 \rangle$  方向からの RHEED パターンには回折パターンが現れ、 $\text{CeO}_2 (100) / \text{YSZ} (100) / \text{Si} (100)$ 、 $\text{CeO}_2 \langle 011 \rangle // \text{YSZ} \langle 011 \rangle // \text{Si} \langle 011 \rangle$  の方位関係にあるエピタキシャル成長をしていることが明らかになった。

#### 【0060】

なお、各条件は、ターゲット組成が  $\text{CeO}_2$ 、レーザーエネルギー密度が  $2 \text{ J} / \text{cm}^2$  以上  $3 \text{ J} / \text{cm}^2$  以下、レーザー周波数が  $5 \text{ Hz}$  以上  $15 \text{ Hz}$  以下、ターゲット基板間距離が  $30 \text{ mm}$  以上  $50 \text{ mm}$  以下、基板温度が  $650^\circ\text{C}$  以上  $750^\circ\text{C}$  以下、堆積中の圧力が  $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$  以上  $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$  以下が望ましいが、 $\text{CeO}_2$  としてエピタキシャル成長できるのであれば、各条件はこれに限るものではない。さらに、 $\text{CeO}_2$  が立方晶として固溶体を形成するのであれば、 $\text{Zr}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$  を添加する場合も同様の効果が得られる。

#### 【0061】

$\text{CeO}_2$  第2バッファ層13を堆積した後、基板に対向して配置された  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ターゲット表面に、エネルギー密度  $2.5 \text{ J} / \text{cm}^2$ 、周波数  $5 \text{ Hz}$ 、パルス長  $10 \text{ ns}$  の条件で  $\text{KrF}$  エキシマレーザーのパルス光を入射し、ターゲット表面に  $\text{Y}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{O}$  のプラズマプルームを発生させる。このプラズマプルームをターゲットから  $40 \text{ mm}$  離れた位置にある  $\text{Si}$  基板11に照射し、基板温度  $600^\circ\text{C}$ 、堆積中の酸素分圧  $1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$  の条件で、基板に2分照射して  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  第1酸化物電極層14を  $2 \text{ nm}$  堆積した (図2 (d))。

#### 【0062】

図3 (d) に示されるように、 $\text{Si} \langle 011 \rangle$  方向からの RHEED パターンには明らかな回折パターンが現れ、正方晶で  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x (001) / \text{CeO}_2 (100) / \text{YSZ} (100) / \text{Si} (100)$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x \langle 100 \rangle // \text{CeO}_2 \langle 011 \rangle // \text{YSZ} \langle 011 \rangle // \text{Si} \langle 011 \rangle$  の方位関係にあることが明らかになった。なお、各条件は、ターゲット組成が  $\text{YBa}$

$2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、レーザーエネルギー密度が  $2\text{ J/cm}^2$  以上  $3\text{ J/cm}^2$  以下、レーザー周波数が  $2\text{ Hz}$  以上  $10\text{ Hz}$  以下、ターゲット基板間距離が  $30\text{ mm}$  以上  $50\text{ mm}$  以下、基板温度が  $550^\circ\text{C}$  以上  $650^\circ\text{C}$  以下、堆積中の圧力が  $1 \times 10^{-3}\text{ Torr}$  以上  $1 \times 10^{-1}\text{ Torr}$  以下が望ましいが、Y、Ba、Cu プラズマが 1 : 2 : 3 の定比で基板に到達でき、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  としてエピタキシャル成長できるのであれば、各条件はこれに限るものではない。

#### 【0063】

また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  の代わりに、 $\text{M}_2\text{RuO}_4$  ( $\text{M}=\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ )、 $\text{RE}_2\text{NiO}_4$  ( $\text{RE}=\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ 、 $\text{Y}$ )、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $\text{RE}=\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ ) を用いても同様の効果が得られる。

#### 【0064】

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  第1酸化物電極層14を堆積した後、基板に対向して配置された  $\text{SrRuO}_3$  ターゲット表面に、エネルギー密度  $2.5\text{ J/cm}^2$ 、周波数  $5\text{ Hz}$ 、パルス長  $10\text{ ns}$  の条件で  $\text{KrF}$  エキシマレーザーのパルス光を入射し、ターゲット表面に  $\text{Sr}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{O}$  のプラズマプルームを発生させる。このプラズマプルームをターゲットから  $40\text{ mm}$  離れた位置にある  $\text{Si}$  基板11に照射し、基板温度  $600^\circ\text{C}$ 、堆積中の酸素分圧  $1 \times 10^{-2}\text{ Torr}$  の条件で、基板に30分照射して  $\text{SrRuO}_3$  第2酸化物電極層15を  $100\text{ nm}$  堆積した(図2(e))。

#### 【0065】

図3(e)に示されるように、 $\text{Si} \langle 011 \rangle$  方向からの  $\text{RHEED}$  パターンには回折パターンが現れ、 $\text{SrRuO}_3(100)/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x(001)/\text{CeO}_2(100)/\text{YSZ}(100)/\text{Si}(100)$ 、 $\text{SrRuO}_3 \langle 010 \rangle // \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x \langle 100 \rangle // \text{CeO}_2 \langle 011 \rangle // \text{YSZ} \langle 011 \rangle // \text{Si} \langle 011 \rangle$  の方位関係にあることが明らかになった。なお、各条件は、ターゲット組成が  $\text{SrRuO}_3$ 、レーザーエネルギー密度が  $2\text{ J/cm}^2$  以上  $3\text{ J/cm}^2$  以下、レーザー周波数が  $2\text{ Hz}$  以上  $10\text{ Hz}$  以下、ター

ゲット基板間距離が30mm以上50mm以下、基板温度が550℃以上650℃以下、堆積中の酸素分圧が $1 \times 10^{-3}$  Torr以上 $1 \times 10^{-1}$  Torr以下が望ましいが、Sr、Ruプラズマが1:1の定比で基板に到達でき、 $\text{SrRuO}_3$ としてエピタキシャル成長できるのであれば、各条件はこれに限るものではない。

#### 【0066】

また、 $\text{SrRuO}_3$ の代わりに、 $\text{MRuO}_3$  ( $M=\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ )、( $\text{RE}$ 、 $M$ ) $\text{CrO}_3$  ( $\text{RE}=\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ 、 $\text{Y}$ 、 $M=\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ )、( $\text{RE}$ 、 $M$ ) $\text{MnO}_3$  ( $\text{RE}=\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ 、 $\text{Y}$ 、 $M=\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ ) ( $\text{RE}$ 、 $M$ ) $\text{CoO}_3$  ( $\text{RE}=\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ 、 $\text{Y}$ 、 $M=\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ )、 $\text{RENiO}_3$  ( $\text{RE}=\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Pm}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Lu}$ 、 $\text{Y}$ )、を用いても同様の効果が得られる。

#### 【0067】

このようにして得られた電子デバイス用基板100のXRD  $\theta-2\theta$  スキャンを図4(a)に示すが、 $\text{Si}(200)$ 、 $\text{Si}(400)$ のピークと一緒に擬立方晶 $\text{SrRuO}_3(100)$ 、 $\text{SrRuO}_3(200)$ のピークが顕著に観察され、(100)配向であるというRHEEDの観察結果と一致した。また、 $\text{SrRuO}_3(200)$ ピークの $\omega$ スキャンを図4(b)に示すが、半値幅が1.9度であり、結晶性にも優れており、さらにペロブスカイト構造の強誘電体をエピタキシャル成長させる下地としても有用であることが明らかになった。さらに、電気抵抗率を4端子法によって測定したところ、室温で $\rho=550 \mu\Omega\text{cm}$ の良好な値が得られ、電極薄膜としての基本特性にも問題のないことが明らかとなった。

#### 【0068】

また、第1バッファ層12のエピタキシャル成長工程後、基板表面を綿棒やブラシなどを用いて機械的に払うことで、第1バッファ層12成長時に基板表面に

付着したドロップレットを除去し、さらに第2バッファ層13のエピタキシャル成長工程以降を実施することによって、ドロップレット粒子のない清浄かつ平坦な基板表面が得られる。

#### 【0069】

さらに、第1酸化物電極層14までがエピタキシャル成長しているのであれば、第2酸化物電極層15の堆積工程において、レーザーアブレーションの代わりに、スピコート、ディップコート、インクジェットプリンティングなどによる塗布法、MOCVDなどの化学蒸着法、スパッタなどの物理蒸着法、など、いかなる製膜手法を用いても、同様の効果が得られる。

#### 【0070】

以上の構成の電子デバイス用基板によれば、自然酸化膜被覆Si基板上に擬立方晶(100)配向ペロブスカイト電子デバイス用基板を堆積することができ、ペロブスカイト構造の酸化物をエピタキシャル成長させるための下部電極として、強誘電体キャパシタを始めとする各種電子デバイスの特性向上を実現することができる。

#### 【0071】

##### (実施例2)

本例では、図5にその模式的な断面図を示した、本発明に係る電子デバイス用基体を下部電極として用いた強誘電体キャパシタとその製造方法について述べる。

本例に係る強誘電体キャパシタ200は、(100)面からなるSi基板21と、前記Si基板21上に立方晶(100)配向でエピタキシャル成長したフルオライト構造の金属酸化物からなる第1バッファ層22と、前記第1バッファ層22上に立方晶(100)配向でエピタキシャル成長したフルオライト構造の金属酸化物からなる第2バッファ層23と、前記第2バッファ層23上に正方晶または斜方晶(001)配向でエピタキシャル成長したペロブスカイト構造の第1下部電極層24と、前記第1下部電極層24上に立方晶または擬立方晶(100)配向でエピタキシャル成長したペロブスカイト構造の第2下部電極25と、前記第2下部電極25上にペロブスカイト構造の正方晶(001)配向でエピタキ

シャル成長した強誘電体層 26 と、前記強誘電体層 26 上に形成した上部電極層 27 とからなる。

#### 【0072】

Si 基板 21 としては、自然酸化膜を除去しない基板が用いられている。第 1 バッファ層 22 は、YSZ が立方晶 (100) 配向でエピタキシャル成長しており、その厚さは 5 nm である。第 2 バッファ層 23 は、CeO<sub>2</sub> が立方晶 (100) 配向でエピタキシャル成長しており、その厚さは 10 nm である。第 1 酸化物電極層 24 は、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> が正方晶または斜方晶 (001) 配向でエピタキシャル成長しており、その厚さは 2 nm である。第 2 酸化物電極層 25 は、SrRuO<sub>3</sub> が擬立方晶 (100) 配向でエピタキシャル成長しており、その厚さは 100 nm である。強誘電体層 26 は、PbZr<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.60</sub>O<sub>3</sub> が正方晶 (001) 配向でエピタキシャル成長している。上部電極層 27 としては Pt を用いた。

#### 【0073】

次に、上述した強誘電体キャパシタの製造方法について説明する。

Si (100) 基板 21 の洗浄工程、加熱昇温工程、第 1 バッファ層 22 の堆積工程、第 2 バッファ層 23 の堆積工程、第 1 下部電極層 24 の堆積工程、第 2 下部電極層 25 の堆積工程は、実施例 1 に示す電子デバイス用基板 100 の製造方法と同様である。第 2 下部電極層 25 を堆積した後、基板に対向して配置された PbZr<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.60</sub>O<sub>3</sub> ターゲット表面に、エネルギー密度が 2.0 J/cm<sup>2</sup>、周波数が 5 Hz、パルス長 10 ns の条件で KrF エキシマレーザーのパルス光を入射し、ターゲット表面に Pb、Zr、Ti、O のプラズマプルームを発生させる。このプラズマプルームをターゲットから 40 mm 離れた位置にある Si 基板 21 に照射し、基板温度 600℃、堆積中の酸素分圧 1×10<sup>-2</sup> Torr の条件で、基板に 30 分照射して PbZr<sub>0.40</sub>Ti<sub>0.60</sub>O<sub>3</sub> 強誘電体層 24 を 150 nm 堆積した。

#### 【0074】

なお、各条件は、ターゲット組成が PZT、レーザーエネルギー密度が 1.0 J/cm<sup>2</sup> 以上 3.0 J/cm<sup>2</sup> 以下、レーザー周波数が 2 Hz 以上 10 Hz 以

下、ターゲット基板間距離が30mm以上50mm以下、基板温度が550℃以上650℃以下、堆積中の酸素分圧が $1 \times 10^{-3}$  Torr以上 $1 \times 10^{-1}$  Torr以下が望ましいが、Pb、Zr、Tiプラズマが所望の定比で基板に到達でき、PZTとしてエピタキシャル成長できるのであれば、各条件はこれに限るものではない。また、PZTの代わりに、BaTiO<sub>3</sub>、KNbO<sub>3</sub>、BiFeO<sub>3</sub>をはじめとするペロブスカイト構造の強誘電体およびそれらと各種常誘電体との固溶体を用いても同様の効果が得られる。

#### 【0075】

PZT強誘電体層26を堆積した後、フォトリソグラフィーなど公知の手法を用いてエッチングを行って第2下部電極層25を取り出し、最後に、マスクパターンを用いながらスパッタリングなどの公知の手法によってPt上部電極層27を堆積した。ここで、Ptの代わりにIrなどの電極として汎用的に用いられる他の電極材料を用いても同様の効果が得られる。

#### 【0076】

このようにして得られた強誘電体キャパシタ200は、Pt/PZT(001)/SrRuO<sub>3</sub>(100)/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>(001)/CeO<sub>2</sub>(100)/YSZ(100)/Si(100)、面内でPZT<010>//SrRuO<sub>3</sub><010>//YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub><100>//CeO<sub>2</sub><011>//YSZ<011>//Si<011>の方位関係にあった。

#### 【0077】

得られた強誘電体キャパシタ200について、周波数1kHz、振幅100kV/cmの電界を印加してP-Eヒステリシス測定を行った結果、残留分極 $P_r = 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の値が得られた。これは、無配向PZT強誘電体層を用いた強誘電体キャパシタの $P_r = 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と比較してより高い特性を示している。

#### 【0078】

さらに、第2下部電極25までがエピタキシャル成長しているのであれば、強誘電体層26の堆積工程において、レーザーアブレーションの代わりに、スパインコート、ディップコート、インクジェットプリンティングなどによる塗布法、M

OCVDなどの化学蒸着法、スパッタなどの物理蒸着法、など、いかなる製膜手法を用いても、同様の効果が得られる。

### 【0079】

以上の構成の電子デバイス用基板を下部電極として用いた強誘電体キャパシタによれば、ペロブスカイト構造の強誘電体層を正方晶（001）エピタキシャル成長させることができ、分極特性に優れた強誘電体キャパシタを有する強誘電体メモリを実現することができる。

### 【0080】

#### （実施例3）

本例では、図6にその模式的な断面図を示した、本発明に係る電子デバイス用基体を下部電極として用いた圧電アクチュエータとその製造方法について述べる。

本例に係る圧電アクチュエータ300は、（100）面からなるSi基板31と、前記Si基板31上に立方晶（100）配向でエピタキシャル成長したフルオライト構造の金属酸化物からなる第1バッファ層32と、前記第1バッファ層32上に立方晶（100）配向でエピタキシャル成長したフルオライト構造の金属酸化物からなる第2バッファ層33と、前記第2バッファ層33上に正方晶または斜方晶（001）配向でエピタキシャル成長したペロブスカイト構造の第1下部電極層34と、前記第1下部電極層34上に立方晶または擬立方晶（100）配向でエピタキシャル成長したペロブスカイト構造の第2下部電極層35と、前記第2下部電極層35上にペロブスカイト構造の菱面体晶（100）配向でエピタキシャル成長した圧電体層36と、前記圧電体層36上に形成した上部電極層37とからなる。

### 【0081】

また、Si基板31のバッファ層32との界面には酸素が供給されて熱酸化SiO<sub>2</sub>層38が形成され、Si基板31とともにアクチュエータの弾性板として機能する。Si基板31としては、自然酸化膜を除去しない基板を用いた。第1バッファ層32は、YSZが立方晶（100）配向でエピタキシャル成長しており、その厚さは5nmである。第2バッファ層33は、CeO<sub>2</sub>が立方晶（10

0) 配向でエピタキシャル成長しており、その厚さは10 nmである。第1酸化物電極層34は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が正方晶または斜方晶(001)配向でエピタキシャル成長しており、その厚さは2 nmである。第2酸化物電極層35は、 $\text{SrRuO}_3$ が擬立方晶(100)配向でエピタキシャル成長しており、その厚さは100 nmである。圧電体層36は、 $\text{PbZr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ が菱面体晶(100)配向でエピタキシャル成長している。上部電極層37としてはIrを用いた。

#### 【0082】

次に、上述した圧電アクチュエータの製造方法について述べる。

Si(100)基板31の洗浄工程、加熱昇温工程、第1バッファ層32の堆積工程、第2バッファ層33の堆積工程、第1下部電極層34の堆積工程、第2下部電極層35の堆積工程は、実施例1に示す電子デバイス用基板100の製造方法と同様である。下部電極層33を堆積した後、基板に対向して配置された $\text{PbZr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ ターゲット表面に、エネルギー密度が $2.0 \text{ J/cm}^2$ 、周波数が10 Hz、パルス長10 nsの条件でKrFエキシマレーザーのパルス光を入射し、ターゲット表面にPb、Zr、Ti、Oのプラズマプルームを発生させる。このプラズマプルームをターゲットから40 mm離れた位置にあるSi基板31に照射し、基板温度600℃、堆積中の酸素分圧 $1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ の条件で、基板に90分照射して $\text{PbZr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_3$ 圧電体層34を900 nm堆積した。その際、Si基板31のYSZ第1バッファ層32との界面には酸素が供給されて $\text{SiO}_2$ 熱酸化膜層38が500 nm厚で形成された。

#### 【0083】

なお、各条件は、ターゲット組成がPZT、レーザーエネルギー密度が $1.0 \text{ J/cm}^2$ 以上 $3.0 \text{ J/cm}^2$ 以下、レーザー周波数が5 Hz以上15 Hz以下、ターゲット基板間距離が30 mm以上50 mm以下、基板温度が550℃以上650℃以下、堆積中の酸素分圧が $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 以上 $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ 以下が望ましいが、Pb、Zr、Tiプラズマが所望の定比で基板に到達でき、PZTとしてエピタキシャル成長できるのであれば、各条件はこれに限る。

ものではない。また、PZTの代わりに、 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{BiFeO}_3$ をはじめとしたペロブスカイト構造の強誘電体およびそれらと各種常誘電体との固溶体を用いても同様の効果が得られる。

#### 【0084】

PZT圧電体層34を堆積した後、フォトリソグラフィーなど公知の手法を用いてエッチングを行って下部電極層33を取り出し、最後に、マスクパターンを用いながらスパッタリングなどの公知の手法によってIr上部電極層35を堆積した。ここで、Irの代わりにPtなど電極として汎用的に用いられる他の電極材料を用いても同様の効果が得られる。

#### 【0085】

このようにして得られた圧電アクチュエータ300は、 $\text{Ir}/\text{PZT}(100)/\text{SrRuO}_3(100)/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x(001)/\text{CeO}_2(100)/\text{YSZ}(100)/\text{Si}(100)$ 、 $\text{PZT}\langle 010 \rangle//\text{SrRuO}_3\langle 010 \rangle//\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\langle 100 \rangle//\text{CeO}_2\langle 011 \rangle//\text{YSZ}\langle 011 \rangle//\text{Si}\langle 011 \rangle$ の方位関係にあった。

#### 【0086】

得られた圧電アクチュエータ300について、周波数1kHz、振幅100kV/cmの電界を印加して電界歪み特性の測定を行った結果、圧電定数 $d_{31} = 200 \text{ pC/N}$ の値が得られた。これは、無配向PZT圧電体層を用いた圧電アクチュエータの $d_{31} = 160 \text{ pC/N}$ と比較して、圧電素子としてのより高い電界歪み特性を有しており、圧電体層の各ドメインの分極軸と電界とのなす角が全て等しくかつ0度でないときに圧電効果が増大するエンジニアードドメインの効果であると考えられる。

#### 【0087】

さらに、第2下部電極層35までがエピタキシャル成長しているのであれば、圧電体層36の堆積工程において、レーザーアブレーションの代わりに、スピンコート、ディップコート、インクジェットプリンティングなどによる塗布法、MOCVDなどの化学蒸着法、スパッタなどの物理蒸着法、など、いかなる製膜手

法を用いても、同様の効果が得られる。

#### 【0088】

以上の構成からなる電子デバイス用基板を下部電極として用いた圧電アクチュエータによれば、ペロブスカイト構造の圧電体層を菱面体晶（100）エピタキシャル成長させることができ、圧電素子の電界歪み特性の向上が図れることが確認された。

#### 【0089】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、Si基板上に、フルオライト構造の第一バッファ層及び第二バッファ層を立方晶（100）配向でエピタキシャル成長させ、その上に層状ペロブスカイト構造の第一酸化物電極層を正方晶または斜方晶（001）配向でエピタキシャル成長させることができ、さらにその上に単純ペロブスカイト構造の第二酸化物電極層を立方晶あるいは擬立方晶（100）配向でエピタキシャル成長させてなる構成の電子デバイス用基体が得られる。

#### 【0090】

この電子デバイス用基体は、最表面が（100）配向した第二酸化物電極層なので、その上にペロブスカイト構造の強誘電体層や圧電体層を形成すると、強誘電体層や圧電体層を容易に正方晶（001）配向あるいは菱面体晶（100）でエピタキシャル成長させることができる。

したがって、本発明に係る電子デバイス用基体を用い、その上に強誘電体層や圧電体層を設けてなる強誘電体メモリや圧電素子などの機能素子を備えた電子デバイスを最適な構造で製造することができる。

#### 【0091】

また本発明の製造方法によれば、Si基板上に、フルオライト構造の第一バッファ層を形成するに際して、SiO昇華領域で自然酸化膜被覆Si基板に、金属元素の気体あるいはプラズマを照射してSiO<sub>2</sub>成長速度より高速で前記第一バッファ層をエピタキシャル成長させることで、Si基板と第一バッファ層との間に、熱酸化アモルファス層を介在させることなく第一バッファ層を形成することができる。これにより、所望の配向面を有し、優れた結晶性を有する第一バッファ

ァ層を形成することができるので、係る第一バッファ層上に形成される第二バッファ層、第一酸化物電極層、第二酸化物電極層を、結晶性に優れたものとしてことができ、もって高性能の電子デバイスを作製し得る電子デバイス用基体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る電子デバイス用基体の構成を模式的に示す断面図である。

【図 2】 本発明に係る電子デバイス用基体を製造する際の各製造工程における断面図を表す。

【図 3】 本発明に係る電子デバイス用基体を製造する際の各製造工程における最表面を RHEED 法を用い、その場観察した回折パターンを示す写真である。

【図 4】 本発明に係る電子デバイス用基体の最表面を X 線回折法で調べた結果を表すグラフである。

【図 5】 本発明に係る電子デバイスを構成する機能素子の一例を示す模式的な断面図である。

【図 6】 本発明に係る電子デバイスを構成する機能素子の他の一例を示す模式的な断面図である。

【図 7】 本発明に係る電子デバイス用基体の製造方法を構成する各工程のフローチャートである。

【図 8】 本発明に係る電子デバイス用基体を構成する酸化膜を形成するために用いる成膜装置の一例を示す模式的な断面図である。

【図 9】 被成膜面上に酸化層が存在する基板に、第一バッファ層を形成する様子を示す模式的な断面図である。

【図 10】 フルオライト構造の一例を示す模式的な斜視図である。

【図 11】 単純ペロブスカイト構造の一例を示す模式的な斜視図である。

【図 12】 層状ペロブスカイト構造の一例を示す模式的な斜視図である。

【図 13】 層状ペロブスカイト構造の他の一例を示す模式的な斜視図である。

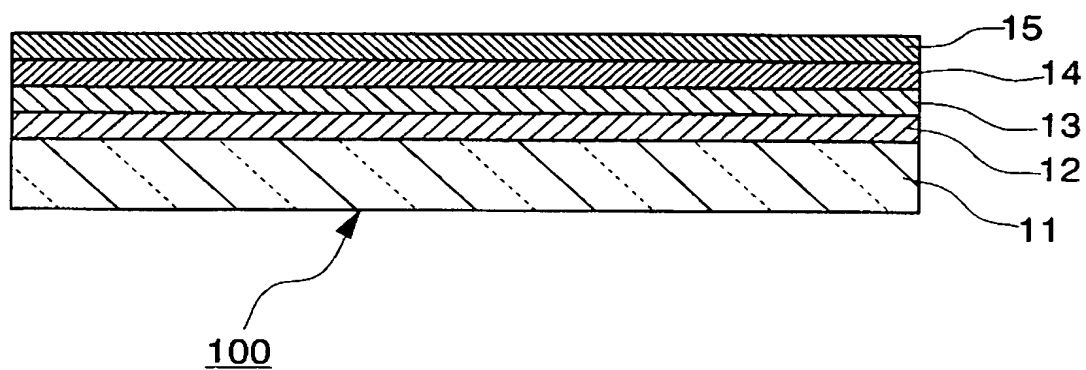
【図 1 4】 第一バッファ層の堆積速度と、Y S Z ( 2 0 0 ) のピーク半値幅との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1 1 基板、 1 2 第一バッファ層、 1 3 第二バッファ層 1 4 第一酸化物電極層、 1 5 第二酸化物電極層、 1 6 酸化層、 2 1 基板、 2 2 第一バッファ層、 2 3 第二バッファ層 2 4 第一下部電極層、 2 5 第二下部電極層、 2 6 強誘電体層、 2 7 上部電極層、 3 1 基板、 3 2 第一バッファ層、 3 3 第二バッファ層 3 4 第一下部電極層、 3 5 第二下部電極層、 3 6 圧電体層、 3 7 上部電極層、 3 8 熱酸化膜層、 1 0 0 電子デバイス用基体、 2 0 0 強誘電体素子（強誘電体キャパシタ）、 3 0 0 圧電素子（圧電アクチュエータ）。

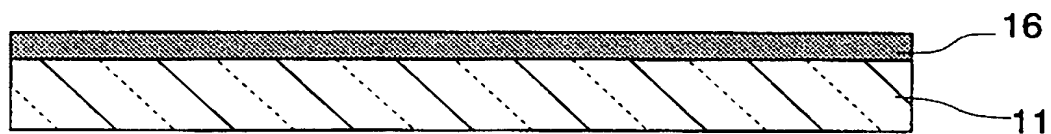
【書類名】 図面

【図 1】

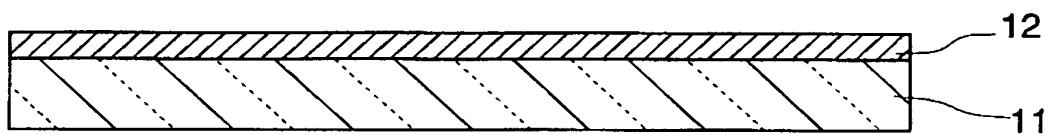


【図 2】

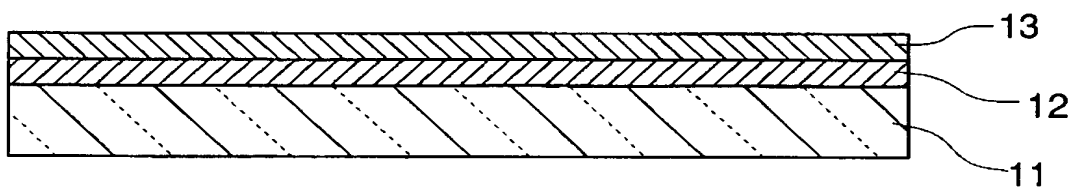
(a)



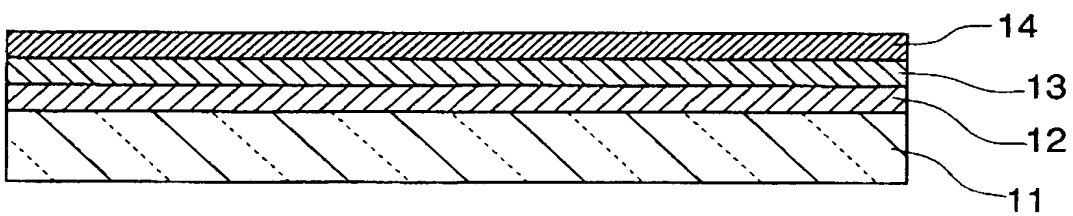
(b)



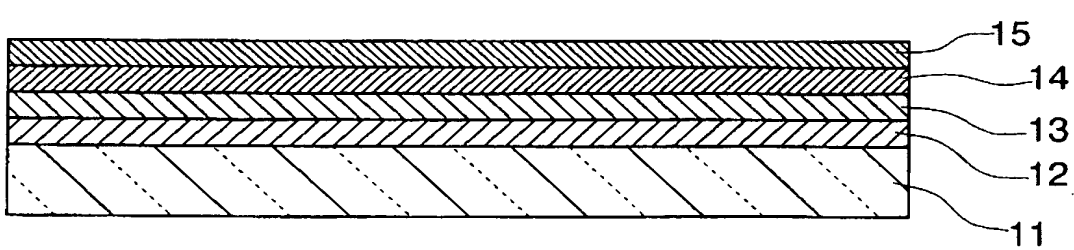
(c)



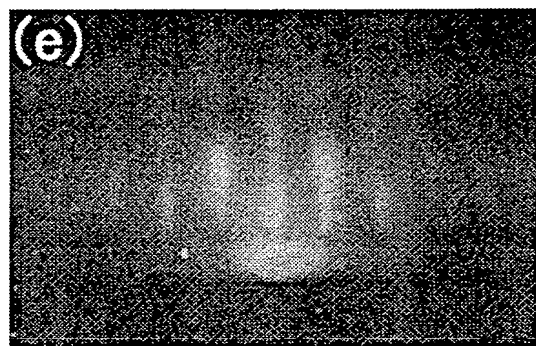
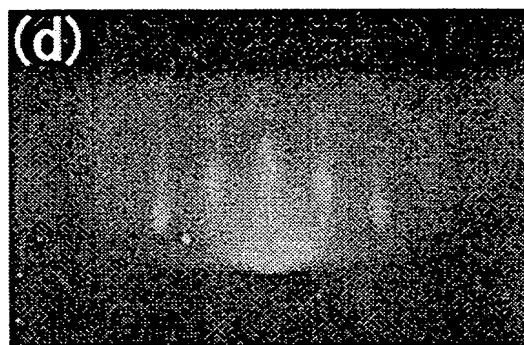
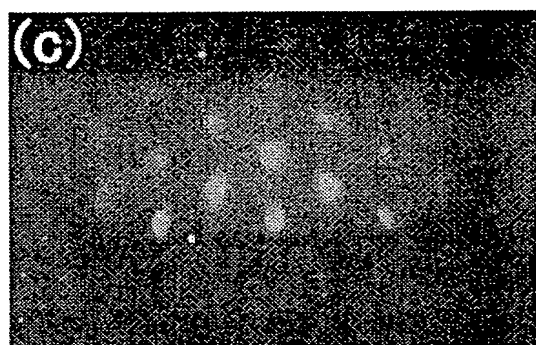
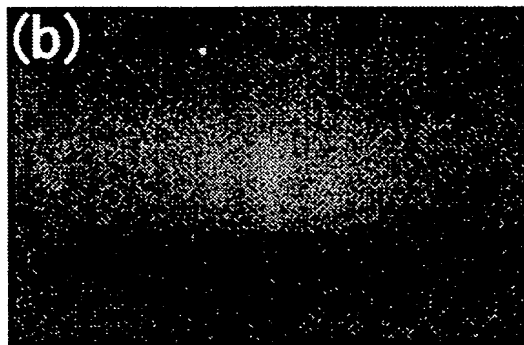
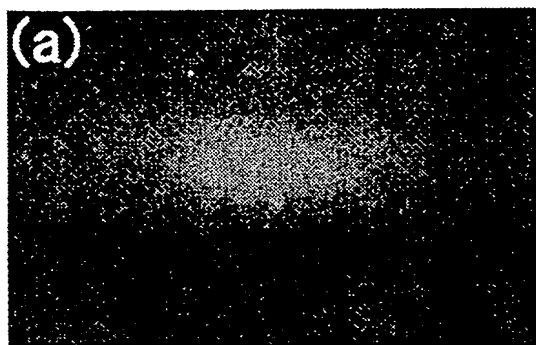
(d)



(e)

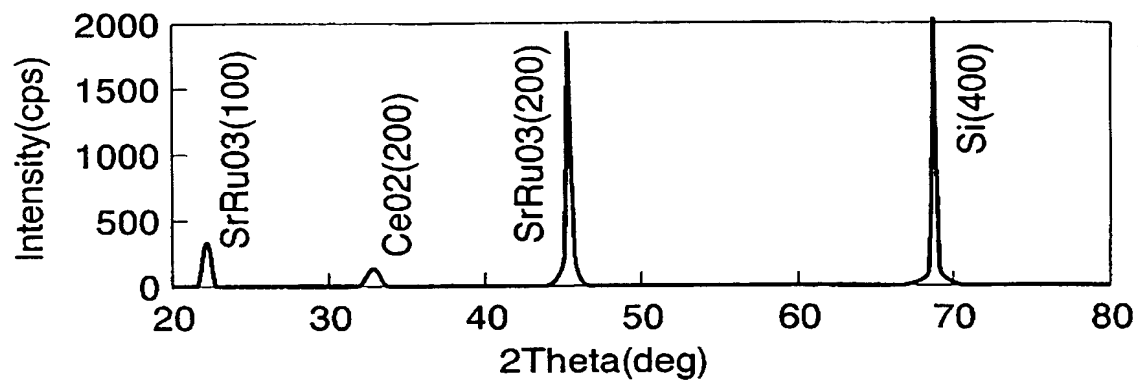


【図 3】

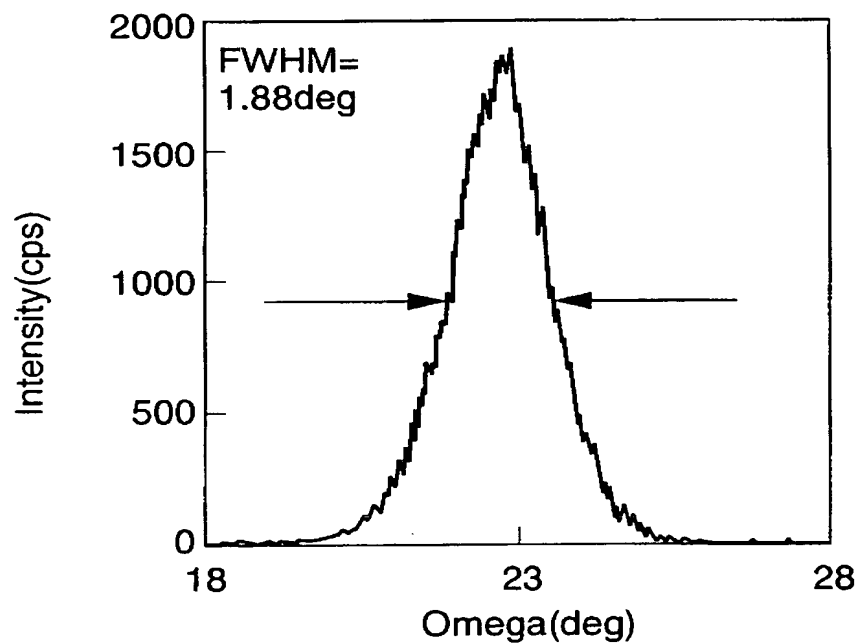


【図 4】

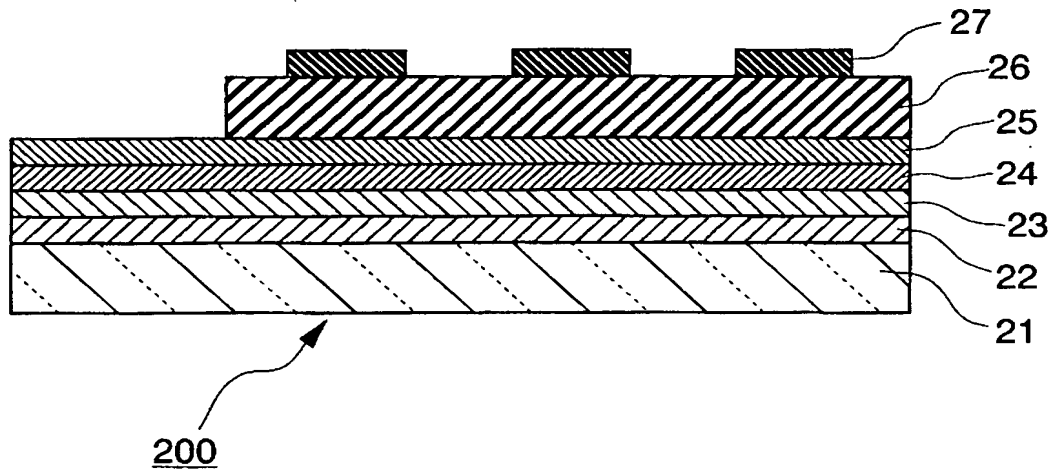
(a)



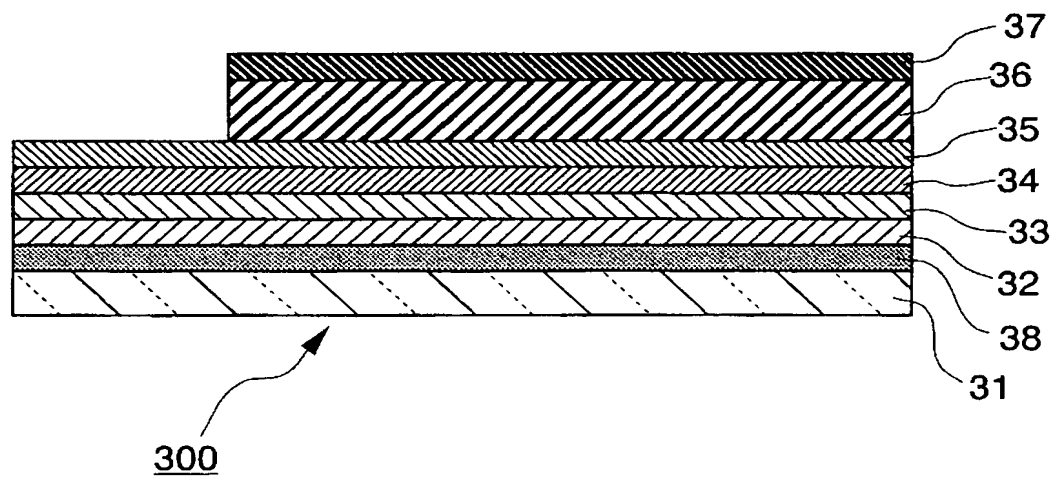
(b)



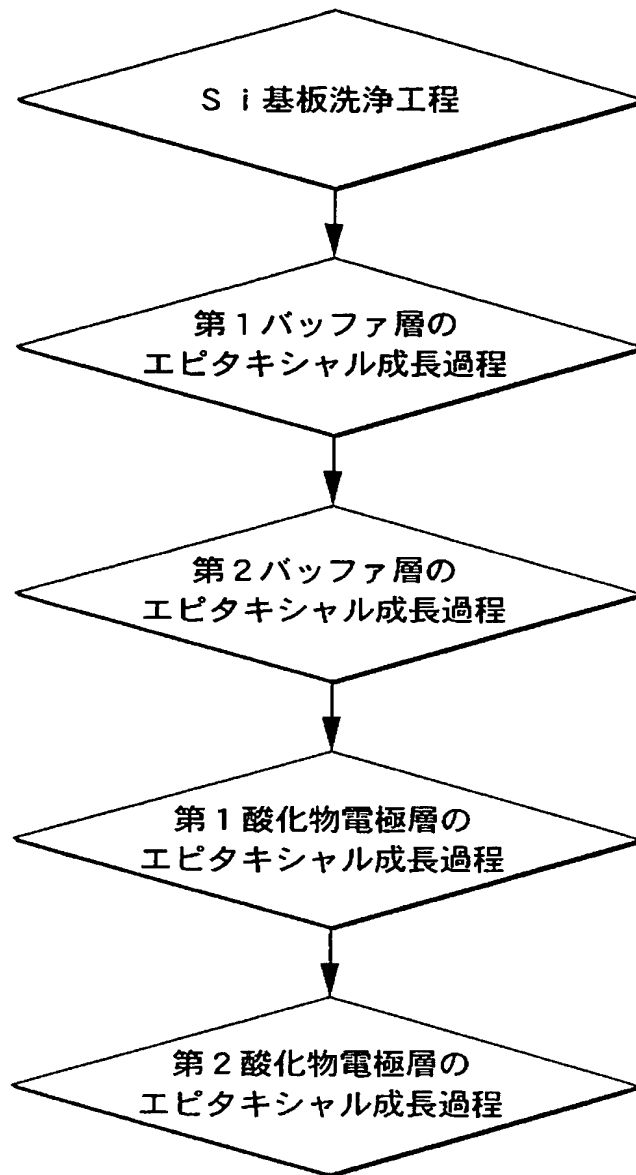
【図 5】



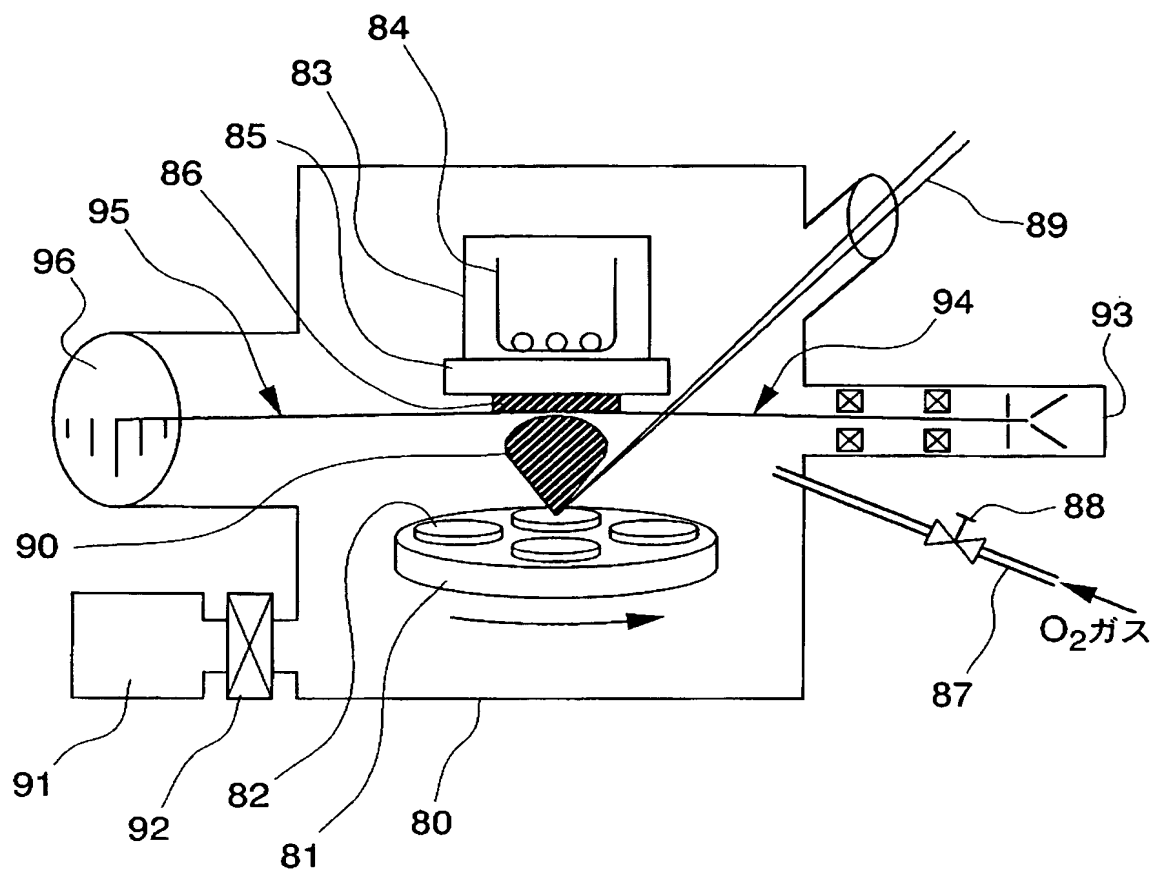
【図 6】



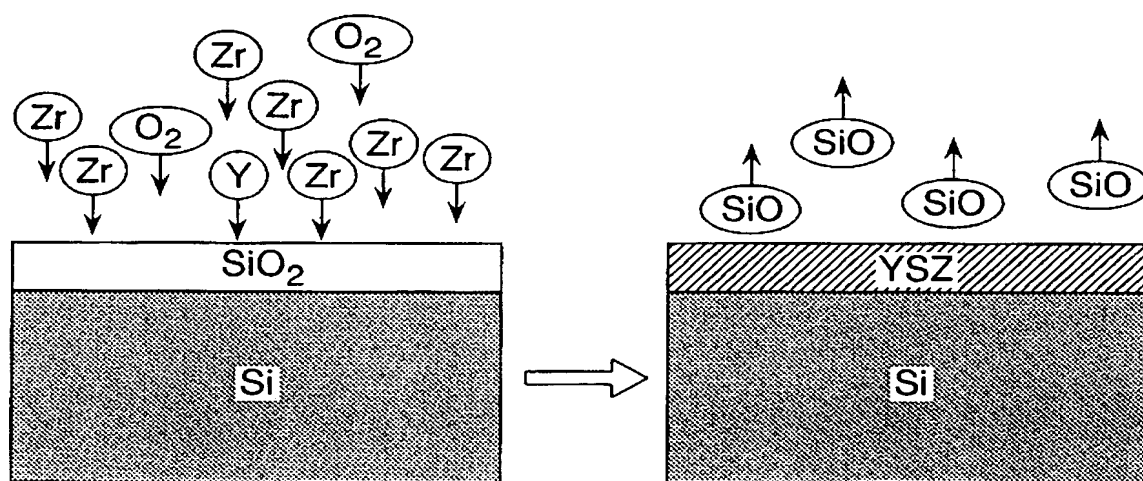
【図 7】



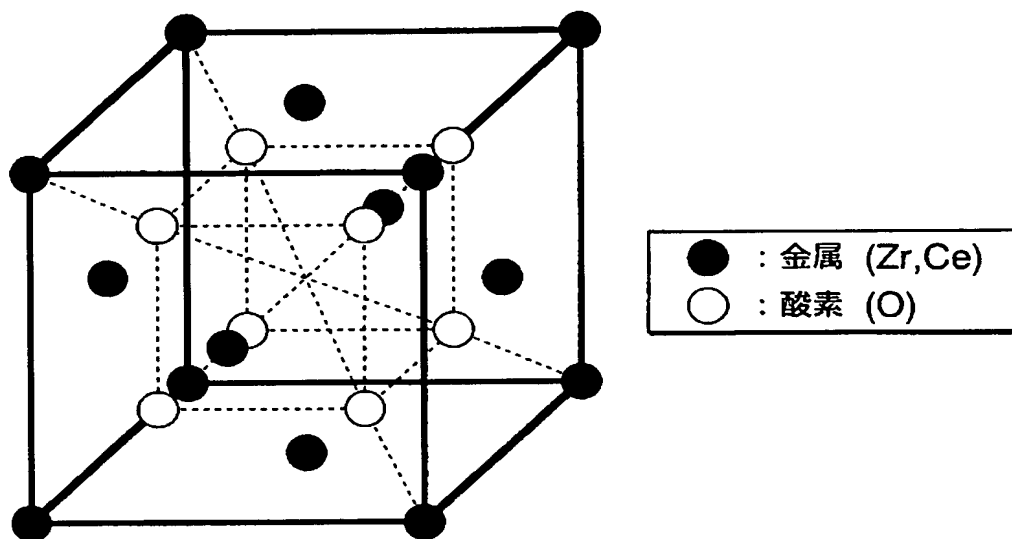
【図 8】



【図 9】

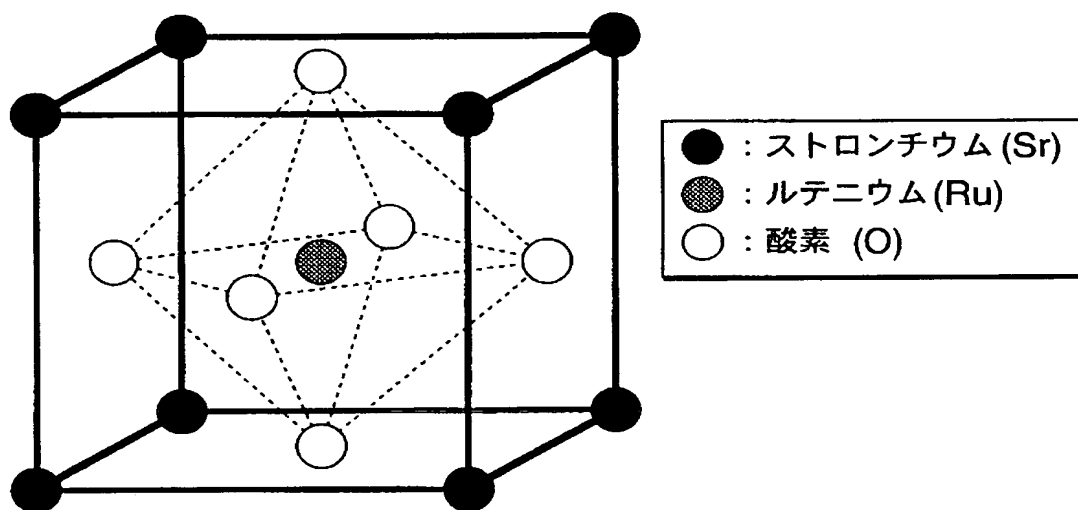


【図 10】



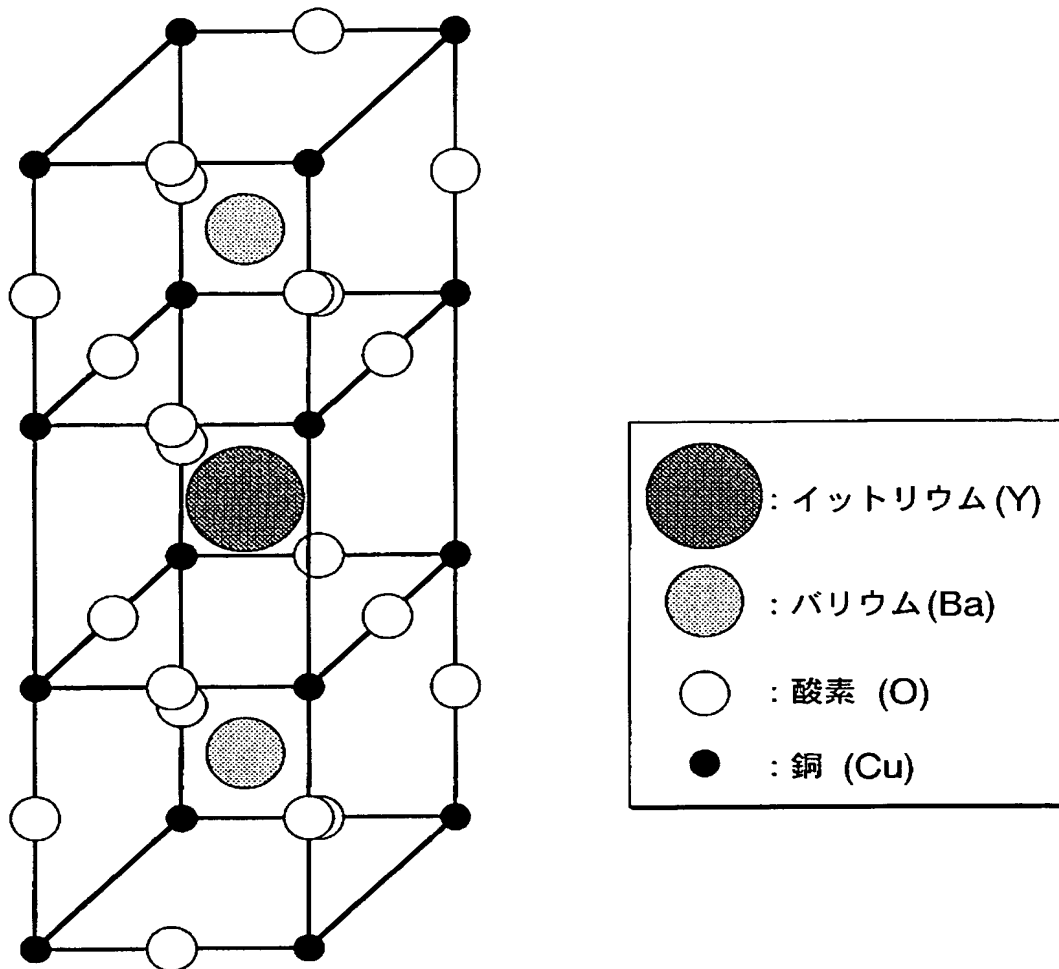
フルオライト構造

【図 11】



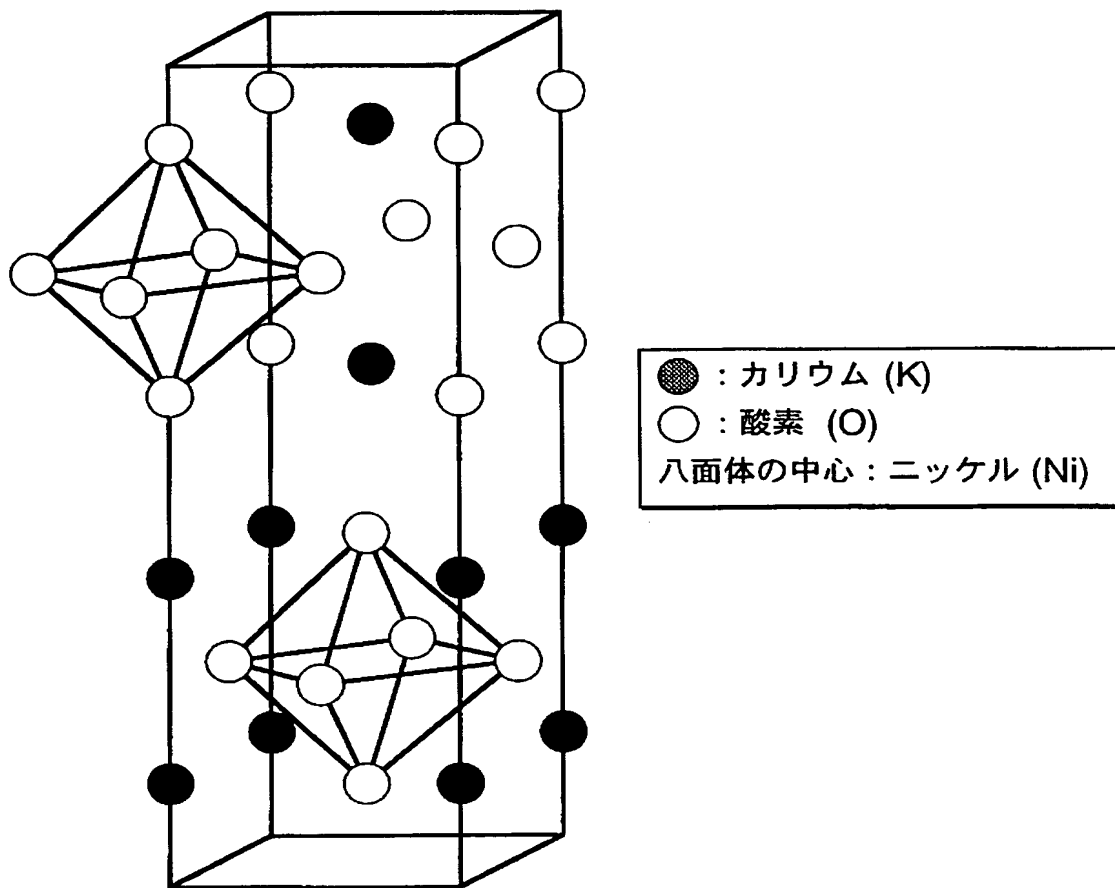
(単純) ペロブスカイト構造

【図 12】

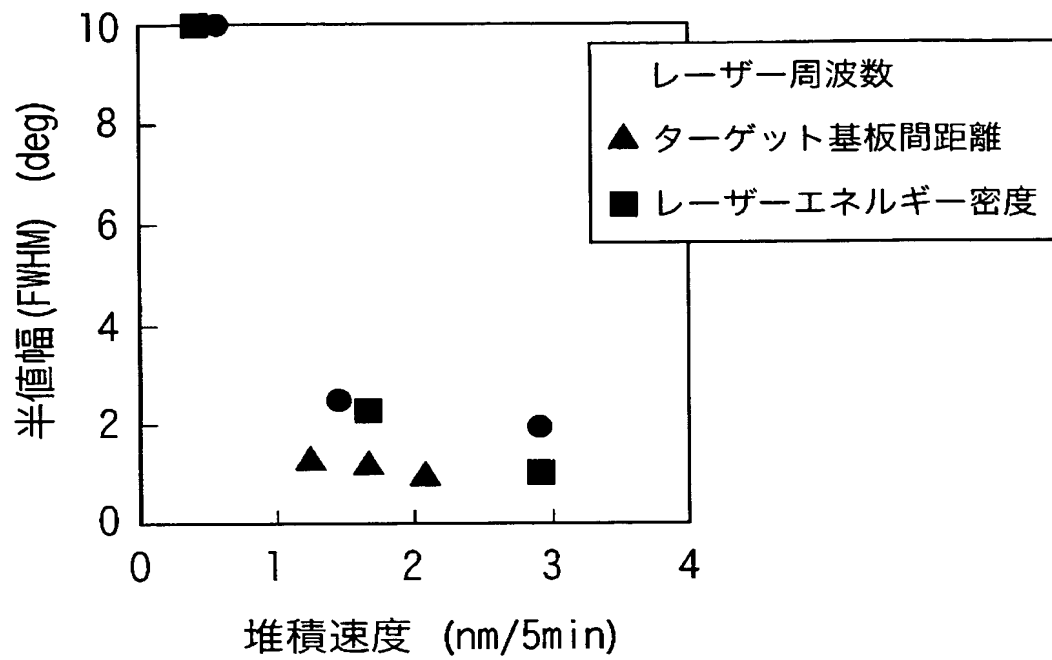


酸素欠換型  
3重ペロフスカイト構造

【図 13】

K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 構造

【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基板に再構成表面や水素終端表面を形成する処理が不要で、かつ、基板上に形成したバッファ層が(100)配向でエピタキシャル成長してなる電子デバイス用基体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る電子デバイス用基体100は、シリコンからなる基板11と、基板11の被成膜面上に順にエピタキシャル成長して積層された、フルオライト構造を有する第一バッファ層12及び第二バッファ層13、層状ペロブスカイト構造を有する第一酸化物電極層14、および単純ペロブスカイト構造を有する第二酸化物電極層15とから構成されている。前記第一バッファ層12は、SiO昇華領域で自然酸化膜被覆Siに金属プラズマを照射してSiO<sub>2</sub>成長速度より高速でエピタキシャル成長させたものである。

【選択図】 図1



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-194243
受付番号	50301139124
書類名	特許願
担当官	鈴木 夏生 6890
作成日	平成15年 7月18日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000002369
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
【氏名又は名称】	セイコーエプソン株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	西 和哉

## 【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ ル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

特願 2 0 0 3 - 1 9 4 2 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 3 6 9 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日  
新規登録

住 所  
氏 名

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号  
セイコーエプソン株式会社